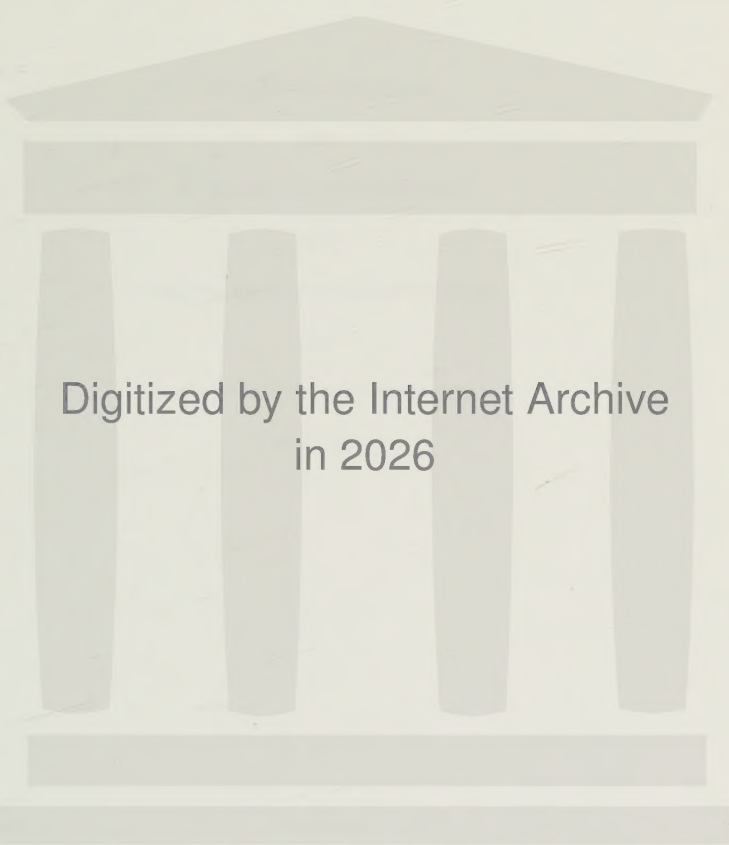


**Kinetik und Mechanismus der Cycloadditionen
des Tetracyanäthylens an Enoläther**

Gerd Steiner

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554604_0002

Kinetik und Mechanismus der Cycloadditionen
des Tetracyanäthylens an Enoläther

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Gerd Steiner
aus
München

1972



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 5. 1973

Meinen Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Januar 1969 bis März 1972 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die freundliche Unterstützung, die vielseitigen Anregungen und die persönliche Förderung in großer Dankbarkeit verbunden.

Den Herren Dr. R. Knorr und Dr. M. Christl sei für die Diskussionen einiger NMR-Spektren, Herrn H. Mayr für die Überlassung mehrerer Enoläther gedankt.

Für die Aufnahme der Spektren und die Anfertigung der Analysen danke ich den Damen und Herren des Mikroanalytischen und Physikalischen Labors. Besonders zu erwähnen ist die tatkräftige Unterstützung von Herrn H. Huber bei der Bewältigung gaschromatographischer Trennprobleme.

Herrn H. Liehne sei für die Mitarbeit bei einem Teil der kinetischen Messungen gedankt.

Ferner gilt mein Dank auch den Kollegen im hiesigen Arbeitskreis für ihre mir stets entgegengebrachte freundliche Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1. 2+2-Cycloadditionen des Tetracyanäthylens	1
2. Mögliche Reaktionsmechanismen	2
a) Der Einstufen-Mechanismus	3
b) Der Zweistufen-Mechanismus	4
3. Mechanistische Kriterien	4
a) Sterischer Verlauf	4
b) Lösungsmiteleinfluß	4
c) Substituenteneffekte	5
d) Aktivierungsparameter	6
e) Nachweis von Zwischenstufen	6
4. Woodward-Hoffmann Regeln und Struktur des Tetramethylens	6
5. Zwitterionische oder biradikalische Zwischenstufe bei 2+2-Cycloadditionen des Tetracyanäthylens	7
B. <u>Enoläther und ihre Tetracyanäthylen-Addukte</u>	8
1. Alte und neue Enoläther	8
a) Synthesen	8
b) Eigenschaften	9
2. Addukte der Enoläther	14
a) Addukte der einfachen Vinyläther	15
b) Addukte an <u>cis,trans</u> -isomere β -substituierte Vinyläther	17
c) Addukte weiterer offenkettiger Enoläther	22
d) Addukte cyclischer Enoläther	25
3. Zur Reversibilität der Adduktbildung	26
C. <u>Sterischer Ablauf der Cycloaddition</u>	27
1. Befunde der Literatur	27
2. Tetracyanäthylen und <u>cis,trans</u> -isomere 1-Alkenyl-alkyläther	29
a) Ausmaß der Stereospezifität	29
b) Diskussion	33
3. <u>cis-trans</u> -Isomerisierung der Enoläther-Addukte	34

	Seite
4. <u>cis-trans</u> -Isomerisierung des überschüssigen Enoläthers	36
5. Das allgemeine Reaktionsschema der Cycloaddition des Tetra- cyanäthylens an <u>cis,trans</u> -isomere β -Alkyl-vinyl-äther	37
a) Deutung der cis-trans-Isomerisierung im überschüssigen Enoläther	37
b) Geschwindigkeitsverhältnisse konkurrierender Reaktionen	39
c) Alternative Deutungen	42
d) Energieprofil	43
e) Sind die Cycloadditionen des Tetracyanäthylens "concerted"?	45
f) Formalkinetische Behandlung mittels der Stationärzustand- Methode	47
g) Rechnung mit Hilfe eines Computerprogramms	48
D. <u>Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante</u>	50
1. Photometrische Methode	50
2. Die Rolle des EDA-Komplexes	51
3. Geschwindigkeitskonstante und Lösungsmittelpolarität	52
4. Das Ausmaß der Ladungstrennung im Aktivierungsvorgang	57
a) Dipolmomente zweier Enoläther und deren Cycloaddukte	57
b) Das Dipolmoment des Übergangszustandes	58
5. Reaktionsordnung	65
6. Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivierungsparameter	66
E. <u>Enolätherstruktur und Additionskonstante</u>	72
1. Substituenteneinfluß auf die Enoläther-Reaktivität	72
a) Variation des Alkoxylys	73
b) β -Substitution	76
c) α -Substitution	78
2. <u>cis,trans</u> -isomere Enoläther	79
F. <u>Abfangreaktionen der Zwitterionen mit Alkoholen</u>	81
1. Isolierung von 1:1:1-Addukten	81
2. Ringöffnung der Cyclobutane in Alkoholen	85
3. Sterischer Ablauf der Bildung diastereomerer Abfangprodukte	86
4. Additionskonstante in Alkoholen	90

EXPERIMENTELLER TEIL

Physikalische Messungen	93
G. <u>Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien</u>	94
1. Lösungsmittel	94
2. Tetracyanäthylen	94
3. Enoläther	94
H. <u>Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an verschiedene Enoläther</u>	100
Allgemeine Arbeitstechnik	100
1. Einfache Vinyläther	101
2. cis,trans-isomere β -substituierte Vinyläther	103
3. Weitere offenkettige Enoläther	111
4. Cyclische Enoläther	114
I. <u>Untersuchungen zum sterischen Ablauf der Cycloadditionen</u>	115
1. Reinheit der Enoläther	115
2. Versuche mit TCNE-Überschuß	115
a) Propenyl-alkyl- und Äthyl-1-butenyl-äther	115
b) 1,2-Diäthoxy-äthylen	116
3. Versuche mit Enoläther-Überschuß	116
J. <u>Kinetische Messungen</u>	117
1. Photometrische Methode	117
a) Versuchsausführung	118
b) Auswertung mit Beispiel	119
2. Ergebnisse	121
a) Anethol	121
b) 2,3-Dihydro-4H-pyran	123
c) 1-Äthoxy-isobuten	124
d) n-Butyl-vinyläther	124
e) Einfache Vinyläther in Äthylacetat	126
f) β , β -Dialkyl-vinyläther in Äthylacetat	127
g) 1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1) in Äthylacetat	127

	Seite
h) Cyclische Enoläther in Äthylacetat	127
i) α -Methoxy-styrol in Äthylacetat	127
j) <u>cis,trans</u> -isomere β -substituierte Vinyläther in Äthylacetat	127
k) Methyl- <u>cis</u> -propenyl-äther in anderen Solventien	129
l) Methyl- <u>trans</u> -propenyl-äther in anderen Solventien	130
3. Berechnung der Aktivierungsparameter	130
4. Cyclobutan-Isomerisierungen in Acetonitril	132
5. Abfangreaktionen in Alkoholen	133
a) 1-Äthoxy-isobuten	133
b) 2.3-Dihydro-4H-pyran.	133
c) Methyl- <u>cis</u> -propenyl-äther.	133
d) Methyl- <u>trans</u> -propenyl-äther	133
K. <u>Messung der Dipolmomente</u>	134
1. Verfahren	134
2. Ergebnisse	135
L. <u>Abfangreaktionen des Tetracyanäthylens mit Enoläthern in Alkoholen</u>	142
1. Dreikomponenten-Addukte	142
2. Versuche zur sauren Hydrolyse der Acetale	144
3. Untersuchungen zur Stereochemie diastereomerer Abfangacetale	145
Zusammenfassung	147
Literaturverzeichnis	149

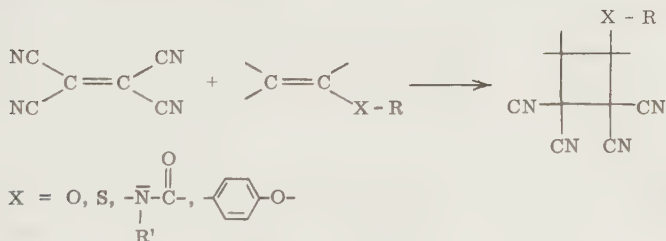
A. Einleitung und Problemstellung

1. 2+2-Cycloadditionen des Tetracyanäthylens

Cycloadditionen ¹ bieten ein allgemein anwendbares Syntheseprinzip zur Darstellung von Ringverbindungen. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen zeugt von der präparativen und theoretischen Bedeutung dieses Reaktionsprinzips. Systematisch untersucht wurden u.a. die Sechsringbildung durch DIELS-ALDER-Reaktion, die 1,3-dipolare Cycloaddition als Synthesemöglichkeit für fünfgliedrige Ringe und die Anlagerung von Carbenen an Mehrfachbindungen, die zu dreigliedrigen Ringen führt.

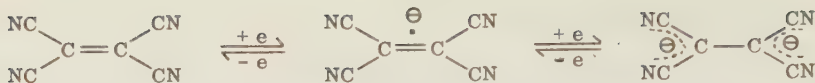
Seit langem bekannt sind auch Reaktionen des Schemas $2 + 2 \rightarrow 4$ ². Für einige dieser Vierring-Cycloadditionen liegen mechanistische Studien vor, z.B. für die Reaktion der Polyhalogen-äthylene mit 1,3-Dienen ³ und die Addition der Ketene an elektronenreiche Doppelbindungen ⁴.

Ein weiteres Beispiel für diesen 2+2-Reaktionstyp bieten die im Laboratorium der Du Pont de Nemours Co. im Rahmen der Polycyankohlenstoff-Chemie entdeckten Cycloadditionen des Tetracyanäthylens (TCNE) mit elektronenreichen Olefinen wie Enol-äthern, Vinylsulfiden, N-Vinylamiden und p-Alkoxystyrolen zu Cyclobutanderivaten ^{5,6}.

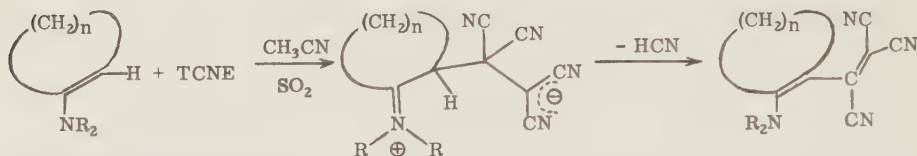


Die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber TCNE steigt mit zunehmender Elektrendichte der C=C-Bindung: Während Olefine nur in Ausnahmefällen (starke Aktivierung oder Spannung nötig) langsam unter Vierring-Bildung reagieren ^{7,8}, addieren Enoläther schon bei Temperaturen unterhalb 0° in meist rascher Reaktion.

Die Kohlenstoffdoppelbindung des TCNE ist unter dem Einfluß der vier elektronenziehenden Cyangruppen derart an Elektronen verarmt, daß diese Verbindung stark elektrophil reagiert und eine große Elektronenaffinität zeigt. Erwähnt sei hier nur die leichte Reduzierbarkeit zum Radikalanion und sogar Dianion ⁹.

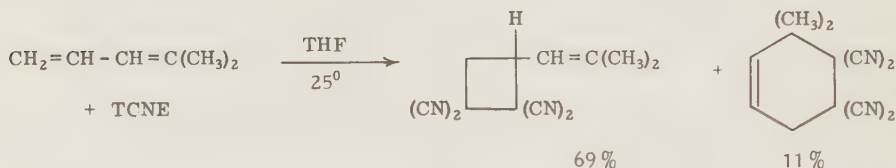


Die noch nucleophileren Enamine bilden bei -40° mit TCNE dipolare 1:1-Addukte, die oberhalb 0° unter Blausäure-Abspaltung in die β -Tricyanvinylierungs-Produkte übergehen ¹⁰.



Die hervorragende Eignung von TCNE als Dienophil soll hier nicht unerwähnt bleiben ¹¹.

STEWART fand eine unterschiedliche Solvensabhängigkeit für 2+2- und 2+4-Addition des TCNE an 1-Methyl-pentadien-(2.4) ¹². Während in Tetrahydrofuran die Produkte im 69:11-Verhältnis hervorgehen, entsteht im polareren Nitromethan ausschließlich der

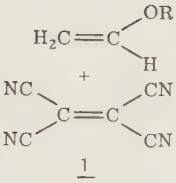


Cyclobutan-Abkömmling in mehr als hundertmal rascherer Reaktion. Das 2+2-Cycloaddukt wird auch immer dann gebildet, wenn 1.3-Diene nicht cisoid auftreten können, sei es durch Eingliederung in einen Ring oder infolge sterischer Wechselwirkungen ¹³.

Eine systematische Bearbeitung der 2+2-Cycloadditionen des TCNE an Enoläther ($\text{X}=\text{O}$) und deren Mechanismus stand bis jetzt noch aus. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der präparativen Erschließung und mechanistischen Sicherung dieser Reaktionen.

2. Mögliche Reaktionsmechanismen

Cycloadditionen können generell ein- oder zweistufig ablaufen. Die drei möglichen Reaktionswege für die Anlagerung von TCNE an die Enoläther-Doppelbindung werden in Abb. 1 aufgeführt.

 ΔG

B, C

Beim Weg A werden die beiden neu entstehenden σ -Bindungen gleichzeitig unter Bildung des Vierrings geknüpft; das Energieprofil weist nur einen Übergangszustand auf. Prozentual ungleiche Entwicklung der neuen Bindungen im Übergangszustand kann zum Auftreten von Partialladungen führen.

b) Der Zweistufen-Mechanismus

Auf den Wegen B und C werden die beiden neuen σ -Bindungen zeitlich nacheinander geschlossen. Über einen Übergangszustand $\ddot{U}_1$ erreicht man eine Zwischenstufe Z, die dann in einem zweiten Reaktionsschritt über $\ddot{U}_2$ das Cyclobutan liefert. Die Zwischenstufe kann ein Zwitterion (1,4-Dipol) $\underline{2}$ oder ein Biradikal (Triplett- oder Singulettzustand) $\underline{3}$ sein.

3. Mechanistische Kriterien

Welche Kriterien bieten sich zur Unterscheidung der beiden Mechanismen an? ¹⁴

a) Sterischer Ablauf

Mehrzentren-Cycloadditionen müssen definitionsgemäß stereospezifisch, d.h. unter Erhaltung der Konfiguration des olefinischen Partners, ablaufen. Bei Zweistufen-Processen kann die Rotation in der Zwischenstufe - aus der olefinischen Doppelbindung ist eine Einfachbindung geworden - mit dem Ringschluß konkurrieren. Ist der Ringschluß rascher als die Rotation, dann verläuft auch eine nicht-synchrone Cycloaddition stereospezifisch.

Wird das Kriterium der Stereospezifität dagegen verletzt, so liegt ein zweistufiger Prozeß zugrunde; man muß lediglich zeigen, daß unter den Reaktionsbedingungen keine nachträgliche Konfigurationsänderung des Addukts stattfindet.

Man findet bei einigen als polar-zweistufig erkannten 2+2-Cycloadditionen der Literatur einen stereospezifischen Verlauf ^{44,15}. 1,4-Zwitterionen sollten den "inneren Ionenpaaren" entsprechen; die Rotationen können durch Coulomb- oder Solvatationskräfte stark gehemmt sein. R.W. HOFFMANN et al. ¹⁶ schlugen kürzlich vor, anhand der Stereospezifität 2+2-Cycloadditionen über 1,4-Zwitterionen von solchen über 1,4-Biradikale zu unterscheiden; nur für die ersteren soll Stereospezifität gelten.

b) Lösungsmiteleinfluß

Cycloadditionen zeigen beim Übergang zu polaren Solventien eine umso stärkere Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante, je größer die Ladungstrennung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist. Dies trifft z.B. für die geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines 1,4-Dipols aus Ausgangskomponenten ohne Formalladungen zu (Abb. 2, $\Delta H_1^\ddagger > \Delta H_2^\ddagger$).

Erfolgt dagegen der Ringschluß zum ungeladenen Cycloaddukt in geschwindigkeitsbestimmender Reaktion ($\Delta H_2^\ddagger > \Delta H_1^\ddagger$), so sollte man eine negative Abhängigkeit der Additionskonstante von der Solvenspolarität erwarten. Wenn $\Delta H_1^\ddagger$ und $\Delta H_2^\ddagger$ in der gleichen Größenordnung liegen, resultieren kleine positive oder negative Lösungsmittelleffekte, wie sie auch bei Synchronreaktionen^{17,18} zu beobachten sind.

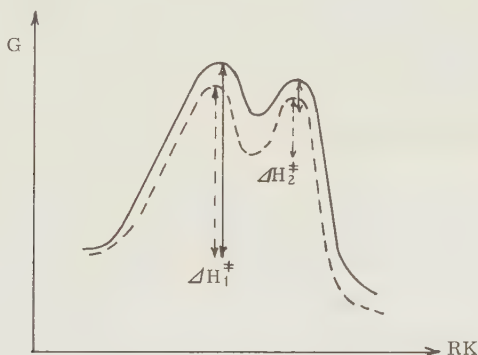


Abb. 2 Lösungsmiteinfluß auf die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$
bei zweistufigen Cycloadditionen für $\Delta H_1^\ddagger > \Delta H_2^\ddagger$
—— unpolares, - - - polares Lösungsmittel

c) Substituenteneffekte

Dipolare oder biradikalische Zwischenstufen Z sollten sich durch geeignete Substituenten stabilisieren lassen. Da die Zwischenstufen in endothermer Reaktion gebildet werden, stehen ihnen die Übergangszustände, die zu ihrer Bildung führen, strukturell nahe. Man darf daher einen Einfluß elektronischer Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeitskonstante zweistufiger Cycloadditionen erwarten. Starke Effekte sind nur für Substitution an den Zentren zu erwarten, die in den Zwischenstufen Träger der $\oplus$ - oder $\ominus$ -Ladung sind. Die Stabilisierung des Biradikals durch Substituenten steht energetisch hinter derjenigen kationischer und anionischer Zentren zurück.

Auch Mehrzentrenprozesse können durch konjugierte Substituenten eine kräftige Förderung erfahren. Diese ist meist geringer als die solcher Substituenten, die in einer zwitterionischen Zwischenstufe die kationische oder anionische Ladung stabilisieren. Es bedarf oft einer planmäßigen Substituenten-Variation an allen Zentren der Reaktanten, um auf kinetische Daten einen mechanistischen Schluß zu gründen.

d) Aktivierungsparameter

Für Mehrzentren-Cycloadditionen findet man kleine Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien, entsprechend der hohen Orientierung und Ordnung im Übergangszustand ^{17,18}. Hier ist jedoch besondere Vorsicht geboten, da die Aktivierungsdaten polar-zweistufiger Cycloadditionen in gleicher Größenordnung liegen können ^{19,20}! Die Elektrostriktion von Lösungsmittelmolekülen wird bei diesen mit Ladungstrennung verbundenen Reaktionen für einen Teil des Entropieverlusts beim Aktivierungsvorgang verantwortlich gemacht.

e) Nachweis von Zwischenstufen

Die Isolierung einer Zwischenstufe, deren spektroskopischer Nachweis oder Abfangreaktionen einer Zwischenstufe beweisen eindeutig einen zweistufigen Reaktionsmechanismus. Stets bedarf es ergänzender kinetischer Versuche, um zu demonstrieren, daß die fragliche Verbindung im "Hauptschluß" des Reaktionsgeschehens, nicht im "Nebenschluß", liegt. Besonders bei Abfangreaktionen gilt es, alle alternativen Möglichkeiten auszuschließen.

Die Erfahrung gebietet, sich nie mit nur einem der vorstehenden Kriterien zu begnügen. Alle angeführten Kriterien wurden in dieser Arbeit untersucht und werden im folgenden näher diskutiert.

4. Woodward-Hoffmann-Regeln und Struktur des Tetramethylens

In der Fassung von 1965 verboten die Regeln von WOODWARD und HOFFMANN zur Erhaltung der Orbital-symmetrie einstufige thermische 2+2-Cycloadditionen der Olefine generell ²¹. Der zum Cyclobutan führende Mehrzentrenprozeß war nur photochemisch, also vom S₁ aus, erlaubt. 1969 präzisierten dann die genannten Autoren ihre Theorie derart, daß die synchrone thermische Vierringbildung zweier Doppelbindungen nach dem $\pi^2_s + \pi^2_s$ -Mechanismus, d.h. mit suprafacial Annäherung beider Komponenten, verboten ist. Wird dagegen eine Doppelbindung antarafacial beansprucht, so ist der Mehrzentrenprozeß $\pi^2_s + \pi^2_a$ erlaubt ²². Letzterer Additionsmechanismus ist selten und scheint bei den Keten-Additionen an Enoläther verwirklicht zu sein ²³. Die Verwendung normaler Olefine als π^2_a -Komponente wird durch sterische Hinderung und Gerüstverzerrungen im Übergangszustand erschwert.

Sind die Reaktionswege über das Biradikal und über das 1,4-Zwitterion prinzipiell verschieden? L. SALEM²⁴ beschreibt die Tetramethylen-Struktur mit einer Wellenfunktion, die zwei Terme enthält, einen für die biradikalische und den zweiten für die zwitterionische Struktur. Es hängt nun vom Verhältnis der beiden Koeffizienten ab, wo auf dem kontinuierlichen Band zwischen Biradikal und Zwitterion eine Tetramethylen-Zwischenstufe ihr Energieminimum besitzt. Das Verhältnis der Koeffizienten wird seinerseits von den Substituenten am Tetramethylen-Skelett bestimmt.

Diese Auffassung würde es also nicht mehr gestatten, Biradikal und Zwitterion als diskrete Zwischenstufen zu unterscheiden. Sie bedarf jedoch der experimentellen Prüfung. Meine Versuche über TCNE-Cycloadditionen finden im 1,4-Zwitterion als Zwischenstufe eine befriedigende Erklärung.

5. Zwitterionische oder biradikalische Zwischenstufe bei 2+2-Cycloadditionen des Tetracyanäthylens

Den Nachweis eines Biradikals als Zwischenstufe bei der Vierringbildung aus Polyhalogen-olefinen gründete P.D. BARTLETT vornehmlich auf die sterisch unselektive Addition von 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthyl an cis,trans-isomere Hexa-2,4-diene³. Polyhalogen-olefine wählen die biradikalische Zwischenstufe auf Grund der Stabilisierung eines Kohlenstoffradikals durch benachbarte Halogenatome, vor allem durch Chlor.

Bei den TCNE-Cycloadditionen an Enoläther würde die dipolare Zwischenstufe 2 durch die mesomeren Substituenteneffekte der Alkoxy- und Cyangruppen attraktiv sein. Wichtig ist vor allem, daß das Zwitterion 2 über eine zusätzliche π -Bindung verfügt, verglichen mit dem Biradikal 3. Auch der steile Anstieg der Geschwindigkeitskonstante der 2+2-Cycloadditionen des TCNE mit zunehmender Elektronendichte des olefinischen Partners spricht für das Zwitterion. Bei Ablauf über eine biradikalische Stufe gemäß 3 sollten Acrylsäureester und Acrylnitril günstige Partner für TCNE sein; beide Verbindungen nehmen TCNE nicht auf. Auch der oben erwähnte Versuch von STEWART¹² weist auf den zwitterionischen Charakter der Zwischenstufe.

R. GOMPPER et al. konnten die durch starke mesomere Effekte der terminalen Substituenten besonders gut stabilisierten 1,4-Dipole aus TCNE und Ketenaminalen, Keten-O,N-acetalen, Keten-S,N-acetalen und Enaminen bei tiefer Temperatur isolieren^{14,25}.

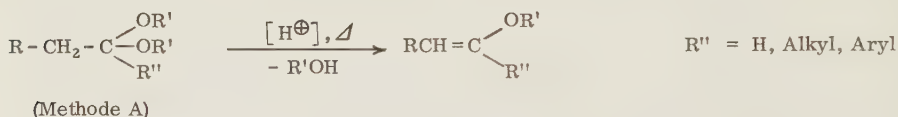
B. Enoläther und ihre Tetracyanäthylen-Addukte

1. Alte und neue Enoläther

a) Synthesen

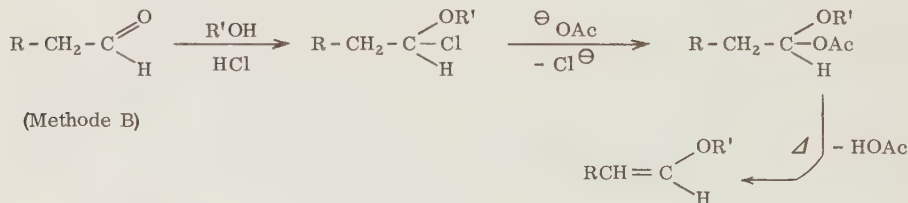
Enoläther sind auf verschiedenen Wegen zugänglich ²⁶. Vier wichtige, in dieser Arbeit verwendete allgemeine Synthesen seien kurz aufgeführt.

Bei der Methode A wurde Alkohol aus Acetalen bzw. Ketalen unter Säurekatalyse (p-Toluolsulfonsäure, Orthophosphorsäure, P₂O₅, NaHSO₄ usw.) eliminiert ^{27,28}.



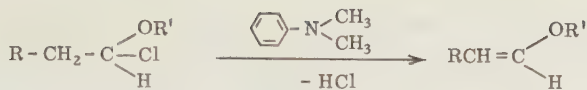
Die Ausbeuten lagen je nach Ausgangsverbindung und Katalysator (Wirksamkeit von Fall zu Fall verschieden!) zwischen 39 und 86%. Nachteilig sind die manchmal erhebliche Reaktionsdauer (bis zu 10 Tagen) und die schwere Zugänglichkeit mancher Acetale mit sperrigen Substituenten.

Ein neueres Syntheseprinzip B setzt Aldehyde mit Alkoholen und trockenem Chlorwasserstoff bei -10° zum α-Chloralkyläther um, der mit Natriumacetat in einer nucleophilen Substitution zum Acylal reagiert; beim anschließenden Erhitzen wird Essigsäure unter Bildung des Enoläthers abgespalten ²⁹.



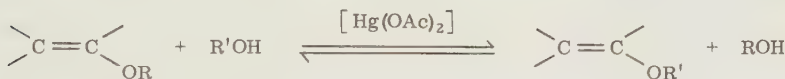
Dieses Verfahren eignete sich auch zur Darstellung sterisch gehinderter Enoläther. Die Gesamtausbeuten bewegten sich zwischen 36 und 48%.

Der eben erwähnte Syntheseweg läßt sich um eine Stufe verkürzen (Methode C), indem man den α-Chlor-alkyläther direkt mit einer Base wie N,N-Dimethylanilin unter Eliminierung von HCl zum Enoläther umsetzt ³⁰. Diese Enoläthersynthese, die 20-40% Gesamtausbeute lieferte, erwies sich als besonders bequem.



(Methode C)

Das elegante Verfahren D war besonders zur Darstellung von Enoläthern mit sperrigem Alkoxyrest geeignet. Leicht zugängliche Enoläther mit niederem Alkylrest werden in Anwesenheit eines Alkohols mit Quecksilber-II-acetat als Katalysator erhitzt. Dabei findet ein Alkohol-Austausch im Rahmen eines Gleichgewichts statt ³¹. Durch Entfernen des niedermolekularen Alkohols ROH läßt sich die Reaktion vollständig gestalten.



(Methode D)

β-Substituierte Vinyläther treten als geometrische Isomere auf. Die Produktzusammensetzung obiger Enoläther-Synthesen lag unabhängig von der gewählten Darstellungsmethode auf der Seite des cis-Isomeren (ausgenommen Äthyl-1-butenyl-äther). Bei einigen Enoläthern mußte das trans-Isomere infolge seiner geringen Konzentration angereichert werden; dies geschah durch Rückflußkochen mit Quecksilber(II)-acetat, das eine langsame cis-trans Gleichgewichtseinstellung, wahrscheinlich nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus, bewirkt ³².

Da für die stereochemischen Untersuchungen möglichst reine cis,trans-isomere Enoläther erforderlich waren, wurden die Isomeren durch präparative Gaschromatographie getrennt. Als günstige stationäre Phase erwies sich APIEZON L auf Kieselgur als Trägermaterial. Bei einigen Enoläthern waren 2-3 Durchgänge nötig, um eine Reinheit von über 99% zu erzielen. Erwähnenswert ist, daß die Retentionszeiten der cis-Isomeren bei allen Trennungen kleiner als die der trans-Enoläther waren; dies gilt auch dort, wo die Siedepunkte der cis-Isomeren höher lagen als die der trans-Formen.

b) Eigenschaften

Fast alle bearbeiteten Enoläther sind lagerstabil. Nur wenige (Äthyl-β-chlorvinyl-äther, Keten-diäthylacetal) neigten zur Polymerisation und wurden durch Zusatz eines Inhibitors wie Hydrochinon stabilisiert. Reine cis,trans-isomere Enoläther zeigten bei

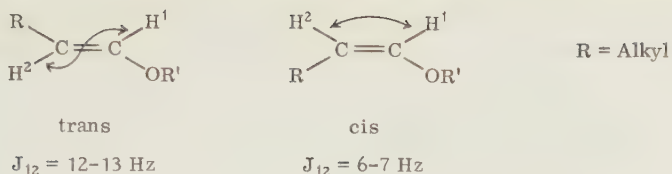
Tabelle 1 Die nach den Verfahren A-D synthetisierten Enoläther

Enoläther	Synthese- methode	Ausbeute %	<u>cis</u> : <u>trans</u>
Methyl-propenyl-äther	A	81	72 : 28
Äthyl-propenyl-äther	A	78	77 : 23
Propenyl-n-propyl-äther	A	73	72 : 24
1-Butenyl-methyl-äther ^{a)}	C	32	55 : 45
Äthyl-1-butenyl-äther	C	ca. 5	
	A	49	42 : 58
1-Butenyl-isopropyl-äther	C	24	69 : 31
1-Butenyl-tert.-butyl-äther ^{a)}	D	47	67 : 33
Äthyl-(3-methyl-1-butenyl)-äther ^{a)}	B	36 ^{c)}	74 : 20
Äthyl-1-hexenyl-äther	C	ca. 3	
	B	81	56 : 44
α -Methoxy-styrol	A	39	
1-Äthoxy-isobuten	A	84	
1-Isobutyloxy-isobuten	B	48 ^{b)}	
1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1)	A	70	
tert.-Butyl-vinyl-äther	D	9	
2-Äthoxy-propen	A	86	
1-Äthoxy-cyclohexen	A	62	
1-Äthoxy-cyclopenten	A	46	

a) Synthese: H. MAYR; b) Gesamtausbeute; c) 6% Nebenprodukt durch Doppelbindungsverschiebung

strengem Säureausschluß auch nach Wochen keine Isomerisierung, während schon Säurespuren langsame Isomerisierung und Polymerisation bewirkten. Es empfiehlt sich, Enoläther über etwas Kaliumcarbonat aufzubewahren.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lassen sich cis,trans-isomere Enoläther leicht zuzuordnen; die trans-Kopplung der Vinyl-Protonen ist ungefähr doppelt so groß wie die cis-Kopplung.



Die Abb. 3 und 4 zeigen als Beispiel die NMR-Spektren von cis- und trans-Äthylpropenyl-äther in CCl_4 .

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften einfacher Vinyläther $\text{H}_a\text{CH}_b=\text{CH}-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) wurden in der Literatur bereits eingehend diskutiert ^{28,33,34}, ohne daß eine abschließende Klärung erzielt wurde. Die Konstanz des $\tau(\text{H}_a)$ und $\tau(\text{H}_b)$ weist auf eine nahezu gleichbleibende Elektronendichte am β -C-Atom, die mit der steigenden Reaktivität gegenüber Elektrophilen bei zunehmendem +I-Effekt von R (vgl. Kap. E 1) nicht vereinbar ist ^{35,36}. Nach LEDWITH et al. ³³ nimmt die Differenz $\tau(\text{H}_a) - \tau(\text{H}_b) = \Delta\tau$ zu, je stärker der sp^2 -Charakter am β -C-Atom ausgeprägt ist (Rotationshemmung). Nun vergrößert sich aber gerade $\Delta\tau$, wenn die elektronenschiebende Wirkung der Alkoxyreste R ansteigt!

H. MAYR ²³ versucht, die wachsende Nucleophilie der Vinyläther mit einer Anhebung des HOMO zu erklären; die nahezu gleichbleibenden chem. Verschiebungen von H_a und H_b könnten aus einer Kompensation der mit steigender induktiver Elektronenlieferung von R zunehmenden Donator-Aktivität des Sauerstoffs und einer Schwächung der konjugativen Kopplung $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ infolge zunehmender Torsion resultieren. Daneben spielt sicher auch die unterschiedliche Population von s-cis und s-trans-Konformeren bei Variation von R eine Rolle ³⁷: Verschiebung der Populationsgleichgewichte von s-cis nach s-trans mit steigender Raumerfüllung von R.



Die spektroskopischen Größen der Vinyläther (NMR, UV, IR) sind Summenfunktionen der s-cis- und s-trans-Konformeren. Das parallele Absinken der UV-Anregungsenergie und des Ionisationspotentials (ermittelt aus den Absorptionsmaxima der EDA-Komplexe mit TCNE ³⁵) mit zunehmenden +I-Effekt von R wird möglicherweise nur vorgetäuscht

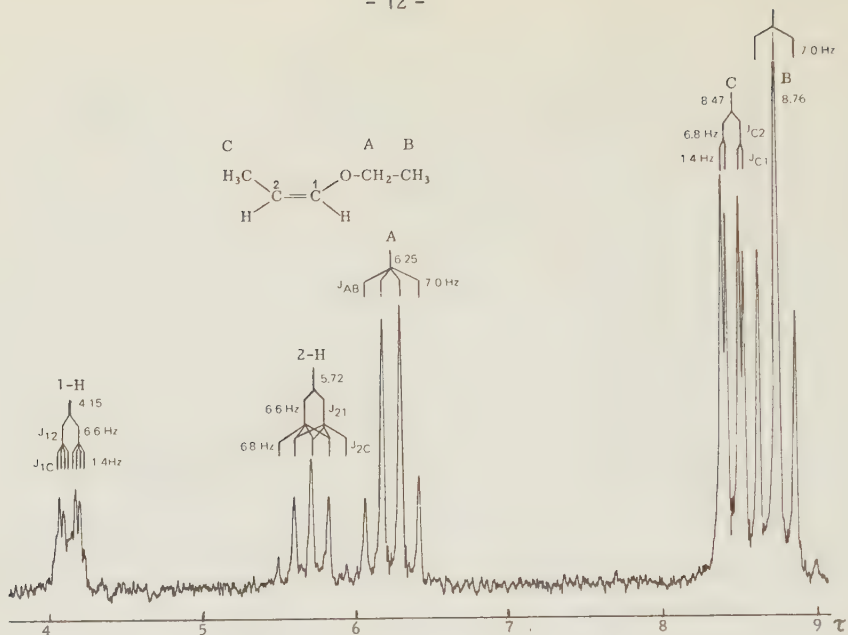


Abb. 3 ¹H-NMR-Spektrum von *cis*-Äthyl-propenyläther in CCl₄ bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

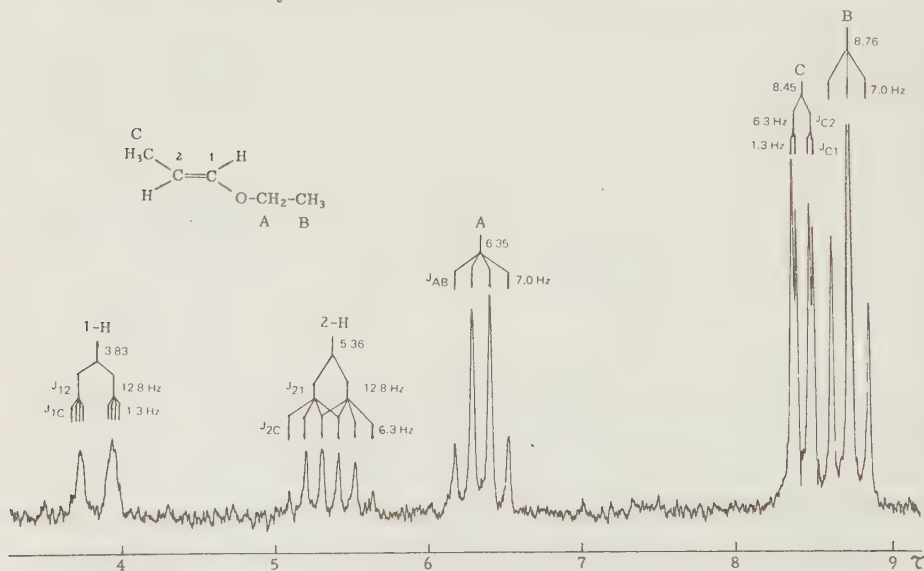


Abb. 4 ¹H-NMR-Spektrum von *trans*-Äthyl-propenyläther in CCl₄ bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

durch Überlagerung von Werten für die s-cis- und die s-trans-Konformeren. Die wachsende induktive Elektronenzufuhr seitens R wirkt sich im Grundzustand auf die Elektronendichte am β -C-Atom zu wenig aus, um den τ -Wert der β -H stärker zu beeinflussen.

In den cis- β -Alkyl-vinyläthern $R-CH^2=CH^1-OR'$ sollte die Äthergruppe in die s-trans-Konformation gedrängt werden, nicht dagegen in den trans- β -alkylierten Verbindungen. Auch hier unterscheidet sich τ (2-H) bei Variation von R' in der cis-Reihe kaum (Tab. 2);

Tabelle 2 1H -NMR-Signale der cis,trans-isomeren β -substituierten Vinyläther $R-CH^2=CH^1-OR'$ in CCl_4 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

R	R'	Konfiguration	τ (1-H)	τ (2-H)	$\Delta\tau_2$ (cis-trans)	$J_{1,2}$
CH ₃	CH ₃	cis	4.29	5.72	0.33	6.6
		trans	3.78	5.39		12.8
CH ₃	C ₂ H ₅	cis	4.15	5.72	0.36	6.6
		trans	3.83	5.36		12.8
CH ₃	n-C ₃ H ₇	cis	4.46 a)	6.07 a)	0.39	6.4
		trans	4.13 a)	5.68 a)		12.8
C ₂ H ₅	CH ₃	cis	4.27	5.77	0.40	6.2
		trans	3.80	5.37		12.8
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	cis	4.20	5.76	0.44	6.3
		trans	3.82	5.32		12.6
C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	cis	4.19	5.77	0.50	6.4
		trans	4.03	5.27		12.8
C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	cis	3.96	5.70	0.57	6.1
		trans	3.87	5.13		12.0
i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	cis	4.27	5.88	0.48	6.1
		trans	3.86	5.40		12.8
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	cis	4.17	5.76	0.54	7.0
		trans	3.86	5.22		12.5
OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	cis	4.88	0.99		-
		trans	3.89			-
Cl	C ₂ H ₅	cis	3.75	4.98	0.38	4.1
		trans	3.40	4.60		11.5

a) ohne Lösungsmittel

in der trans-Reihe beobachtet man ein leichtes Absinken nach tieferem Feld mit zunehmenden +I-Effekt von R'. Dies ist das Gegenteil von dem, was man von der steigenden Elektronendichte am C-2 erwarten sollte; die Ursache des Phänomens ist unbekannt. Sterische Mesomeriehemmung (sperrige Substituenten R und R') sollte sich durch eine Verschiebung des Protons 2-H nach tieferem Feld zu erkennen geben.

2-H liegt jedoch gerade bei den cis-Isomeren durchwegs bei höherem Feld ($2\text{-H}_{\text{cis}} - 2\text{-H}_{\text{trans}}$ positiv). Wenn in den cis-Isomeren sterische Mesomeriehemmung auftritt, wird ihr Einfluß überkompensiert durch die geringere entschirmende Wirkung von trans-vic.-Alkoxyl, verglichen mit der des cis-vic.-Alkoxyls, die im trans-Isomeren auftritt. Bei Einführung einer zweiten Äthoxygruppe in vicinaler Position zur ersten ($\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$) macht sich deren entschirmende Wirkung durch eine Tieffeld-Verschiebung der hier identischen Protonen 1-H und 2-H bemerkbar, im Gegensatz zu zwei geminalen Äthoxyresten in Keten-diäthylacetal, die eine starke elektronische Abschirmung am β -C-Atom (Hochfeld-Verschiebung der β -H - sie erscheinen in CCl_4 bei τ 7.04) auslösen. Der Unterschied der τ -Werte des Vinyl-H von cis- und trans-1,2-Diäthoxy-äthylen erreicht 1.0 ppm. Auch ein β -Chloratom entschirmt sowohl 2-H als auch in geringerem Maße 1-H.

2. Addukte der Enoläther

Beim Zusammengeben der beiden Komponenten TCNE und Enoläther entsteht momentan ein farbiger Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex (EDA), der im Zuge der Cycloaddition unter Bildung des farblosen Adduktes verschwindet.

Die Reaktionsschemata I und II



und



sind kinetisch nicht unterscheidbar. Die Frage, ob die Bildung des Zwitterions über den EDA-Komplex als erste Zwischenstufe stattfindet, soll daher außer acht gelassen werden.

Im EDA-Komplex hat man einen Indikator, der bequem den zeitlichen Reaktionsablauf zu verfolgen gestattet. Die EDA-Komplexe der alkyl-substituierten Vinyläther zeigen gelbe bis rote Farben geringer Extinktion mit Absorptionsmaxima bei 400-500 nm;

aryl-substituierte Vinyläther bilden dagegen intensivere, violette bis blaue EDA-Komplexe mit $\lambda_{\max} = 550\text{--}650\text{ nm}$.

Bevor die Cycloadditionen des TCNE an Enoläther kinetisch untersucht wurden, mußte das jeweilige Reaktionsprodukt in Einheitlichkeit und Struktur gesichert sein.

a) Addukte der einfachen Vinyläther

Einfache (unsubstituierte) Vinyläther reagierten mit TCNE bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu den entsprechenden Cyclobutan-Derivaten. Als Lösungsmittel waren Essigester, Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran geeignet. Die Reaktionszeiten nahmen mit steigender Elektronendichte am β -Kohlenstoff des Vinyläthers ab (vgl. Kap. E).

WILLIAMS, WILEY und McKUSICK⁵ setzten bereits TCNE mit Methyl- und Äthylvinyläther um und gewannen die Addukte zu 90 bzw. 82%.

In Tab. 3 beziehen sich die Ausbeuten an isolierten Cycloaddukten auf die Reinsubstanz nach zweimaligem Umlösen (Kap. H). Die Rohausbeuten lagen stets zwischen 95 und 98% mit Ausnahme von 8. Phenyl-vinyläther ($R = C_6H_5$) reagierte so langsam mit TCNE, daß sich das Addukt 8 in Acetonitril schon merklich unter HCN-Abspaltung zersetzte.

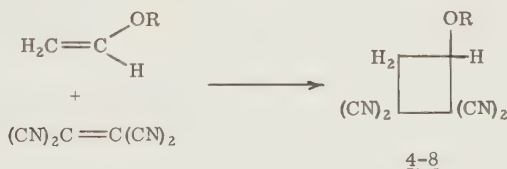


Tabelle 3 Cycloaddukte aus einfachen Vinyläthern und TCNE

Formel-Nr.	R	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Rein- ausbeute	Schmp.
<u>4</u>	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl ₂	ca. 30 Min.	78 %	135–137 ⁰ a)
<u>5</u>	n-C ₄ H ₉	THF	" 4 Min.	83 %	89–90 ⁰
<u>6</u>	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	" 1 Min.	88 %	123–124 ⁰ a)
<u>7</u>	Cyclohexyl	C ₂ H ₅ OAc	" 2 Min.	67 %	91–93 ⁰
<u>8</u>	C ₆ H ₅	CH ₃ CN	nach 2 Tagen abgebrochen	28 %	ab 125 ⁰ a)

a) Zers.-P.

Die Cycloaddukte waren mit Ausnahme von 5 im kristallinen Zustand längere Zeit haltbar; gelöst in polaren Lösungsmitteln gingen sie allerdings schon nach wenigen Stunden unter HCN-Abspaltung in dunkle, polymere Harze über.

Die Konstitution der Addukte folgt eindeutig aus Analyse, NMR- und IR-Spektrum.

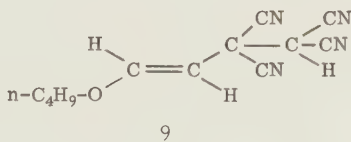
Abb. 5 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 5 und vergleicht den experimentellen mit dem berechneten (Computerprogramm LAME *) ABX-Teil der Cyclobutan-Protonen.



Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum des 1-n-Butyloxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutans (5) bei 60 MHz in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard und mit den angegebenen τ - und J-Werten berechneter ABX-Teil

* Herrn Dr. Knorr danke ich für die Überlassung des Programms und die Unterweisung in der Benützung.

Die ABX-Aufspaltung der Cyclobutan-Protonen beweist das Vorliegen des Vierringes ³⁸. Das auf Grund der Analysendaten noch mögliche Substitutionsprodukt 9 (vgl. ^{39,10}) wird damit ebenso wie durch das Fehlen der C=C-Schwingungen im IR-Spektrum ausgeschlossen.



Die IR-Absorptionen der Nitrilgruppen aller dargestellten Cyclobutanderivate liegen bei 2240-2245/cm.

b) Addukte an cis,trans-isomere β -substituierte Vinyläther

Die geometrischen Isomeren der β -monosubstituierten Vinyläther reagierten in weniger polaren Lösungsmitteln unter überwiegender Konfigurationserhaltung meist in sehr guten Rohausbeuten (90-96%) zu den entsprechenden cis,trans-isomeren Cycloaddukten (Tab. 4). Als Lösungsmittel diente Methylenchlorid, bei 29 und 30 Tetrahydrofuran. Die untergeordnet auftretenden Addukte mit Inversion am C-1 verblieben beim Umkristallisieren in der Mutterlauge. Das Anethol-Addukt 30 fand sich schon beschrieben ⁵. Sperrige Substituenten verminderten die Stabilität und Kristallisationsfähigkeit der trans-konfigurierten Cyclobutane; so konnte man 15 und 24 nur als zersetzliche Öle isolieren und NMR-spektroskopisch nachweisen. Das Addukt des trans-1-Butenyl-tert.-butyläthers ($R = C_2H_5$, $R' = OC(CH_3)_3$) war nicht mehr faßbar. Die übrigen Verbindungen erwiesen sich als längere Zeit in Substanz und Lösung haltbar.

Die Kernresonanzspektren (Tab. 5) lehren, daß die konfigurative Beziehung der cis, trans-isomeren Enoläther in den isolierten und umkristallisierten Cycloaddukten erhalten blieb. Die Abb. 6, 7 und 8 zeigen als Beispiele für $R = \text{Alkyl}$ die ¹H-NMR-Spektren von 16, 17 und 20.

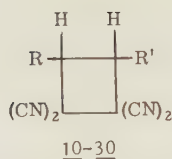


Tabelle 4 Cycloaddukte cis,trans-isomerer β -substituierter Vinyläther

Formel-Nr.	R	R'	Reaktionszeit	% Reinausbeute	Schmp.
<u>10</u> (cis)	CH ₃	OCH ₃	ca. 30 Min.	64	122-123 ⁰ a)
<u>11</u> (trans)			90 Min.	78	108-109 ⁰ a)
<u>12</u> (cis)	CH ₃	OC ₂ H ₅	4 Min.	67	108-109 ⁰ a)
<u>13</u> (trans)			20 Min.	70	84-85 ⁰
<u>14</u> (cis)	CH ₃	O(CH ₂) ₂ CH ₃	15 Sek.	86	87-88 ⁰
<u>15</u> (trans)			15 Sek.	-	-
<u>16</u> (cis)	C ₂ H ₅	OCH ₃	8 Stdn.	88	136-137 ⁰ a)
<u>17</u> (trans)			8 Stdn.	72	113-114 ⁰
<u>18</u> (cis)	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	20 Min.	51	112-113 ⁰
<u>19</u> (trans)			60 Min.	64	116-117 ⁰
<u>20</u> (cis)	C ₂ H ₅	OCH(CH ₃) ₂	10 Min.	77	105-107 ⁰
<u>21</u> (trans)			10 Min.	73	83-84 ⁰
<u>22</u> (cis)	C ₂ H ₅	OC(CH ₃) ₃	2 Min.	45	97-98 ⁰
<u>23</u> (cis)	i-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	4 Tage	62	148-149 ⁰
<u>24</u> (trans)			3 Stdn.	-	-
<u>25</u> (cis)	n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	30 Min.	58	97-98 ⁰
<u>26</u> (trans)			20 Min.	47	78-79 ⁰
<u>27</u> (cis)	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	6 Tage	79	137-139 ⁰ a)
<u>28</u> (trans)			1 Tag	93	110-112 ⁰
<u>29</u> (cis)	C ₆ H ₅	OCH ₃	3 Tage ^{b)}	58	165-167 ⁰
<u>30</u> (trans)	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	8 Stdn.	84	133-135 ⁰

a) Zers.-P. b) nach dieser Zeit abgebrochen

Tabelle 5 ^1H -NMR-Signale der Cycloaddukte 10-30 in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Formel	1-H	2-H	$J_{1,2}$	Weitere Signale
<u>10</u> (cis)	5.34	6.36	7.7	2-CH ₃ 8.47, OCH ₃ 6.31
<u>11</u> (trans)	5.78	6.64	9.6	2-CH ₃ 8.44, OCH ₃ 6.37
<u>12</u> (cis)	5.27	6.20	7.6	2-CH ₃ 8.54, OC ₂ H ₅ 6.33 und 8.66
<u>13</u> (trans)	5.73	6.64	9.2	2-CH ₃ 8.47, OC ₂ H ₅ 6.20 und 8.67
<u>14</u> (cis)	5.23	6.29	7.5	2-CH ₃ 8.46, OCH ₂ 6.30, 1-CH ₃ 8.98
<u>15</u> (trans)	5.68	6.48	9.2	2-CH ₃ 8.45, OCH ₂ 6.31, 1-CH ₃ 8.98
<u>16</u> (cis)	5.40	6.58	7.3	2-CH ₂ - 8.03, OCH ₃ 6.33
<u>17</u> (trans)	5.75	6.80	9.0	2-CH ₂ - 8.07, OCH ₃ 6.38
<u>18</u> (cis)	5.30	6.60	7.1	2-CH ₂ - 8.08, OC ₂ H ₅ ABX ₃ 5.83-8.65
<u>19</u> (trans)	5.69	6.81	9.1	2-CH ₂ - 8.10, OC ₂ H ₅ 6.22 und 8.66
<u>20</u> (cis)	5.22	6.71	7.2	2-CH ₂ - 8.05, 1-CH ₃ 8.63 und 8.75
<u>21</u> (trans)	5.60	6.81	9.1	2-CH ₂ - 8.07, 1-CH ₃ 8.66 und 8.72
<u>22</u> (cis)	5.09	6.63	7.9	2-CH ₂ - 8.01, O(CH ₃) ₃ 8.66
<u>23</u> (cis)	5.40	6.87	6.3	2-CH 7.58, 2-CH ₃ 8.92 und 9.04
<u>24</u> (trans)	5.65	7.10	9.4	2-CH 8.02, 2-CH ₃ 8.91 und 8.97
<u>25</u> (cis)	5.32	6.14	7.0	2-CH ₂ 8.07, OC ₂ H ₅ 6.51 und 8.65
<u>26</u> (trans)	5.72	6.74	9.0	2-CH ₂ 8.07, OC ₂ H ₅ 6.21 und 8.65
<u>27</u> (cis)	5.22		-	OC ₂ H ₅ 6.11 und 8.63
<u>28</u> (trans)	5.45		-	OC ₂ H ₅ 6.13 und 8.65
<u>29</u> (cis) a)	4.54	4.74	7.0	OCH ₃ 6.23
<u>30</u> (trans)	6.10		9.0	2-CH ₃ 8.47, OCH ₃ 6.15

a) in Aceton

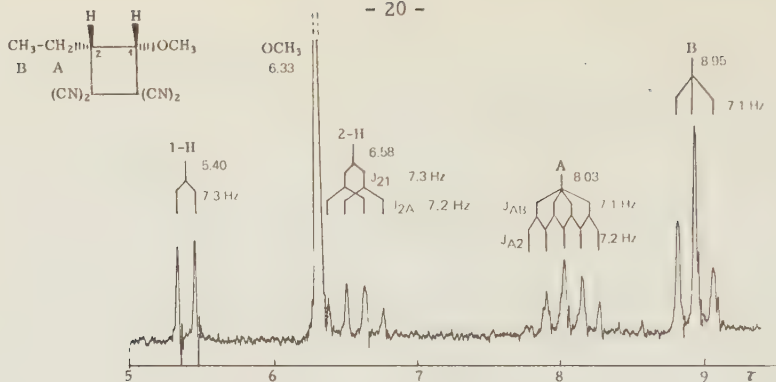


Abb. 6 ¹H-NMR-Spektrum von 2r-Äthyl-3,3,4,4-tetracyan-1c-methoxy-cyclobutan (16) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

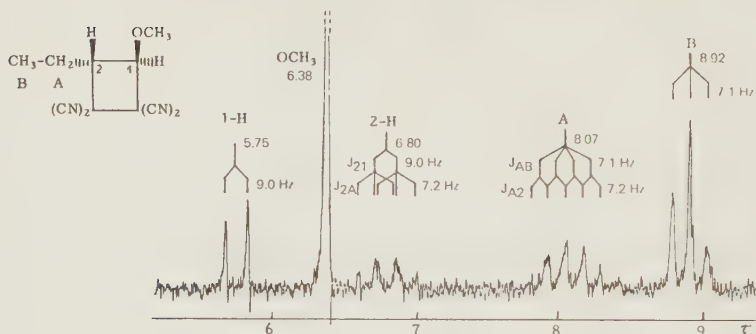


Abb. 7 ¹H-NMR-Spektrum von 2r-Äthyl-3,3,4,4-tetracyan-1t-methoxy-cyclobutan (17) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

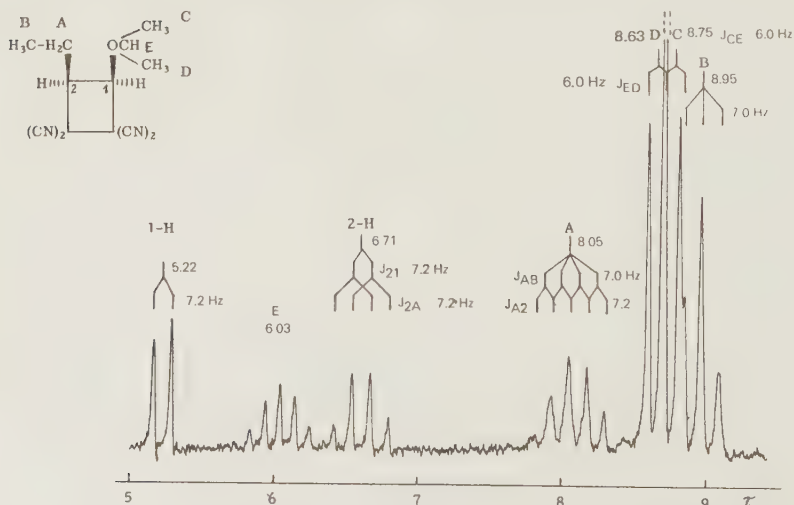


Abb. 8 ¹H-NMR-Spektrum von 2r-Äthyl-3,3,4,4-tetracyan-1c-isopropoxy-cyclobutan (20) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Das Schlüsselsignal für die stereochemische Zuordnung der cis,trans-Isomeren ist das Dublett des Cyclobutan-Protons an C-1. Nach einer von R. SUSTMANN⁴⁰ für fünfgliedrige Ringe festgestellten Regel verschiebt die Einführung einer CH₃-Gruppe in cyclische Verbindungen das Signal eines cis-vic. Protons nach höherem, das eines trans-vic. Protons wenig nach tieferem Feld. Dieser CH₃-Einfluß war auch bei der konfigurativen Klärung von Cyclobutanon-Derivaten von Nutzen^{23,41}. Bei den hier untersuchten viergliedrigen Ringen läßt sich das gleiche Phänomen für alle Alkylsubstituenten beobachten. So erscheint z.B. das 1-H von 5 bei τ 5.26; das cis-vic.-CH₃ in 15 verschiebt es nach 5.68, während das trans-vic.-CH₃ in 14 den τ -Wert nur auf 5.23 vermindert. Man findet in 16 und 20 das Dublett des tertiären, zur Äthylgruppe trans-ständigen 1-H bei tieferem Feld, verglichen mit 17 und 21, wo das 1-H unter dem Einfluß von cis-vicinalem Alkyl steht. Diese Differenz, $\Delta\tau_1$ (cis-trans), beträgt bei den gemessenen cis,trans-Isomeren durchschnittlich 0.4 ppm, ein Beweis für die Zuverlässigkeit dieses Kriteriums.

Alkoxyreste lösen durchwegs eine geringere Hochfeld-Verschiebung cis-vicinaler Ringprotonen aus als Alkylreste; dies ergibt sich z.B. aus τ (1-H) von 11 und 28, verglichen mit 5. Die Wirkung von trans-vic.-Alkoxy ist weniger stetig: $\Delta\tau_1$ (cis-trans) beträgt hier 0.1-0.6 ppm. So liegt z.B. in 28 das Signal der Cyclobutanprotonen (Singulett infolge der symmetrischen Anordnung) um τ 0.23 höher (cis-vic. Äthoxyreste) als das entsprechende Singulett des Isomeren 27 mit trans-vic. Äthoxyresten.

Cis- und trans-ständiges Alkoxy beeinflussen die chemische Verschiebung des 2-CH₃ fast gleich: $\Delta\tau$ (CH₃) (cis-trans) ist geringfügig positiv. Bei den Methylen- oder Methin-Protonen 2-ständiger Äthyl- und Isopropylgruppen ist $\Delta\tau$ (cis-trans) negativ und erreicht beim Isopropyl-CH von 23 und 24 gar -0.44 ppm. Vermutlich ist der Einfluß des cis-Alkoxy auf die Population der Konformeren bezüglich der Achse C-CH(CH₃)₂ von Bedeutung. H. MAYR²³ beobachtete in der Cyclobutanon-Reihe eine Hochfeld-Verschiebung von 2-CH₃ durch cis-vic.-Alkoxy um 0.11-0.17 ppm, bezogen auf trans-vic.-Alkoxy.

Die Anisochronie der Isopropyl-CH₃ Banden in 20, 21, 23 und 24, hervorgerufen durch die Asymmetriezentren C-1 und C-2, wird durch einen cis-ständigen Substituenten deutlich verstärkt.

Bei den 1-Alkoxy-2-äthyl-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutanen nimmt der τ -Wert des 1-H beim Übergang von OCH₃ zu OC(CH₃)₃ bzw. OCH(CH₃)₂ in der cis-Reihe (16, 18, 20, 22) von 5.40 bis 5.09, in der trans-Reihe (17, 19, 21) von 5.75 auf 5.60 ab. Würde sich die Steigerung der Elektronenlieferung durch R in einer Abnahme des -I-Effekts von OR

auswirken, sollte man eine Hochfeld- statt der Tieffeld-Verschiebung beobachten. Das Phänomen, dessen Ursache unbekannt ist, tritt auch bei entsprechend substituierten Cyclobutanonen ²³ auf.

Bemerkenswert sind die Kopplungskonstanten der cis- und trans-ständigen vicinalen Ringprotonen. Zwar betont die Literatur die Ähnlichkeit von J_{cis} und J_{trans} in Cyclobutanen und warnt vor Konfigurationszuordnungen auf dieser Basis ⁴²; bei den meisten Cyclobutanen wurde aber dennoch J_{cis} etwas größer als J_{trans} gefunden ^{38,41,42}. Bei den von mir untersuchten Tetracyan-cyclobutanen gilt das Umgekehrte (Tab. 5). Stets war die cis-Kopplung um etwa 1.4-1.9 Hz kleiner als die entsprechende trans-Kopplung. Das Kriterium der vic. Ringprotonen-Kopplung, dem die KARPLUS-Regel ⁴³ zugrunde liegt, ist hier also nicht benutzbar. Die Anomalie hängt vielleicht mit der Envelope-Konformation des viergliedrigen Ringes zusammen.

c) Addukte weiterer offenkettiger Enoläther

Als Beispiel für β,β -dialkylierte Vinyläther setzte man zwei 1-Alkoxy-isobutene mit TCNE zu den Cyclobutanen 31 und 32 um (Tab. 6).

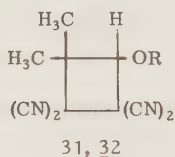


Tabelle 6 Cycloaddukte zweier β,β -Dialkyl-vinyläther mit TCNE

Formel-Nr.	R	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reinausbeute	Schmp.
<u>31</u>	C ₂ H ₅	THF	ca. 15 Min.	86%	120-121°
<u>32</u>	i-C ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	90 Min.	57%	61-62°

32 wies geringe Kristallisationstendenz auf. Die in nahezu quantitativer Reaktion gebildeten Cycloaddukte (Rohausbeuten 96 bzw. 98%) waren im Gegensatz zu den unter a) beschriebenen Produkten sowohl in Substanz als auch in Lösung sehr stabil. Die Neigung zur HCN-Abspaltung wird offenbar mit steigender Substitution immer mehr unterdrückt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 31 in Benzonitril sei als Abb. 9 angeführt. Die Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen ist die Folge des Asymmetriezentrums an C-1 des Cyclobutanringes.

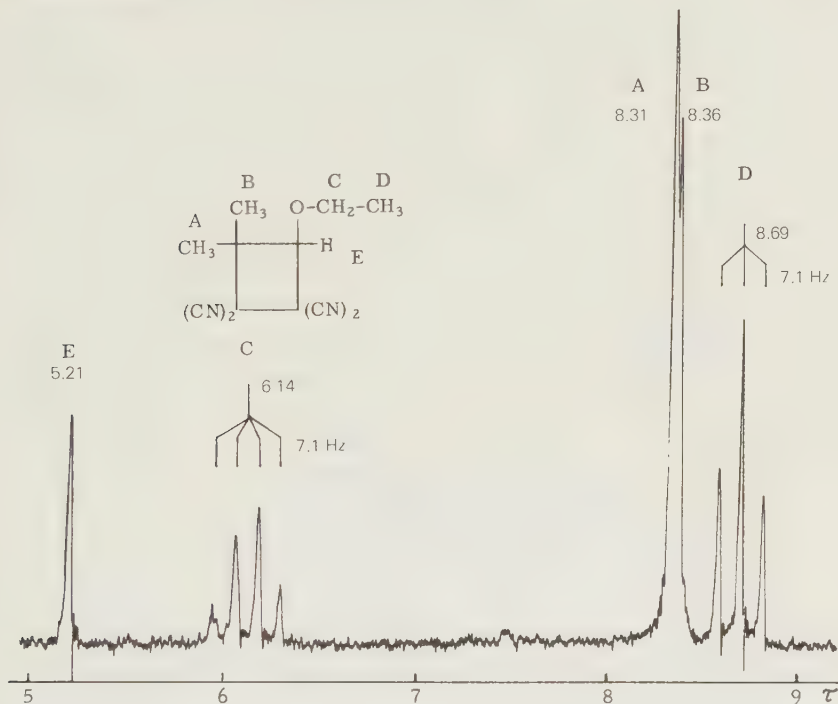


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-cyclobutan (31) bei 60 MHz in Benzonitril mit TMS als internem Standard

Auch trisubstituierte Vinyläther addieren noch TCNE, falls die betreffenden Substituenten nicht zu sperrig sind. Aus dem 1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1) entstand in Methylenchlorid bei Raumtemperatur in 60 Min. das Cycloaddukt 33.

Im Kernresonanzspektrum (Abb. 10) führt das Asymmetriezentrum an C-1 zu unterschiedlichen Methyl-Singulets; der um 0.2 höhere τ -Wert muß dem zum Phenyl cis-ständigen CH_3 zukommen. Die Methylenprotonen des Äthoxyrestes sind diastereotop und zeigen um 43 Hz verschiedene chemische Verschiebungen. Es ergibt sich infolge der geminalen und vicinalen Kopplungen ein symmetrisches 16-Linien-System.

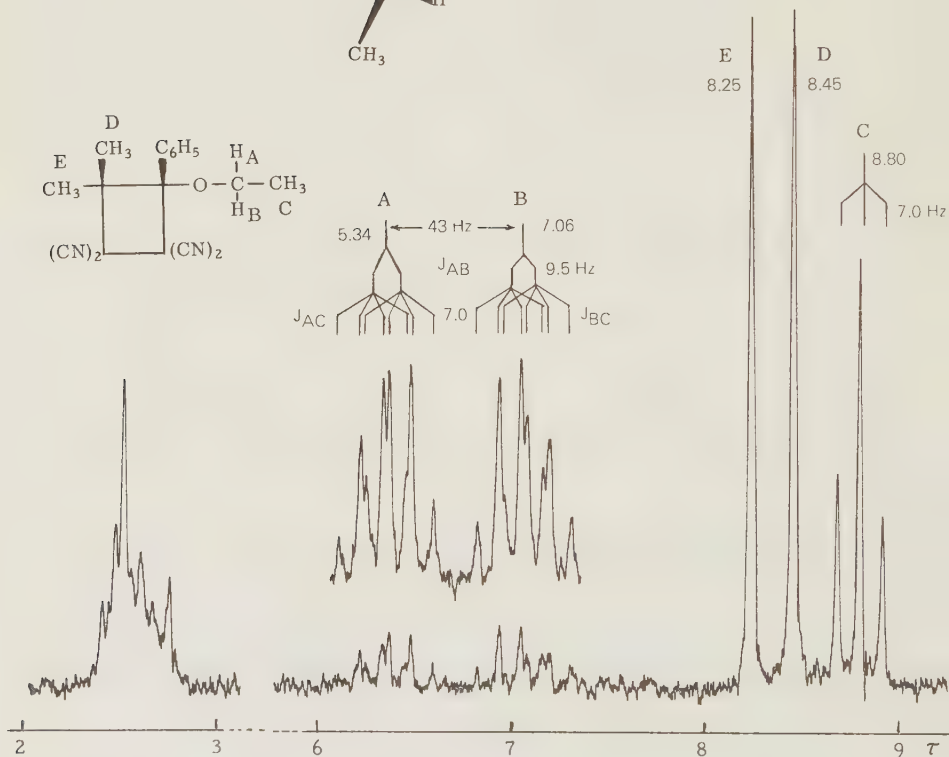
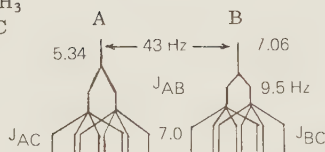
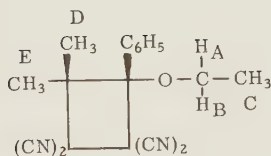
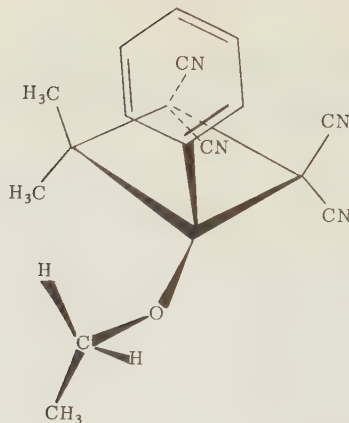
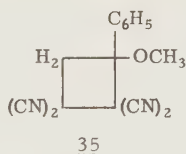
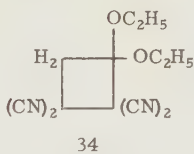


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-1-phenylcyclobutan (33) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Die Cycloaddukte der α -Alkyl-vinyläther erwiesen sich als so instabil, daß sie auch bei 0° nicht isoliert werden konnten. Die harzigen Rohprodukte der in Sekundenschnelle verlaufenden Umsetzungen von 2-Äthoxy-propen und 2-Äthoxy-buten-(1) (elektronenschiebende Alkylgruppen in α -Stellung) mit TCNE waren nicht identifizierbar.

Im Keten-diäthylacetal stehen zwei Äthoxyle zur Stabilisierung der positiven Ladung des Zwitterions zur Verfügung. Die Reaktion mit TCNE verlief hier so rasch, daß der EDA-Komplex nicht in erkennbaren Konzentrationen auftrat (vgl. die Addition von TCNE an Tetramethoxy-äthylen ¹⁶). Die Farbe des EDA-Komplexes von TCNE mit Dioxen oder Anisol verschwand bei Zugabe des Keten-diäthylacetals momentan.

Nach einigen Sekunden Reaktionszeit fiel, selbst im polaren Acetonitril, ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit wieder auflöste und sich auch bei -40° in einer Stunde zu gelbgrünen bis rotvioletten Ölen umwandelte. Es ist möglich, daß es sich bei dem farblosen Niederschlag um das Cycloaddukt 34 handelt.



α -Methoxy-styrol vereinigte sich dagegen mit TCNE in Methylenchlorid in 15 Sekunden zum Addukt 35 in 76% Reinausbeute. Das Cyclobutan wurde nur bei Verwendung großen Enoläther-Überschusses in guten Ausbeuten gewonnen und mußte in Gegenwart von α -Methoxy-styrol umkristallisiert werden. Es spaltet leicht in die Ausgangskomponenten zurück (siehe Kap. 3).

d) Addukte cyclischer Enoläther

2,3-Dihydrofuran, 2,3-Dihydro-4H-pyran, 1-Äthoxy-cyclopenten und 1-Äthoxy-cyclohexen reagierten in 94 bis 100% Rohausbeute zu den Addukten 36-39; 37 fand sich schon beschrieben ⁵. Man beachte in Tab. 7 die sehr kurzen Reaktionszeiten bei den 1-Äthoxy-cycloalkenen.

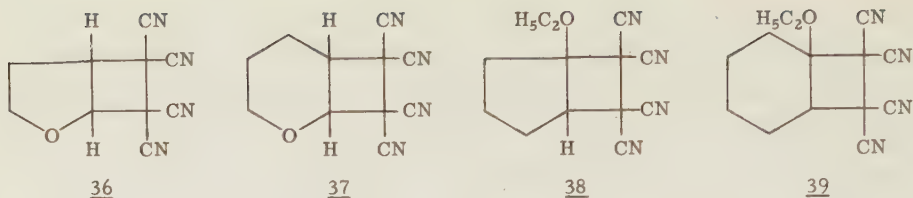


Tabelle 7 Addukte aus cyclischen Enoläthern und TCNE bei Raumtemperatur in Methylenchlorid

Formel	Reaktionszeit	Reinausbeute	Zers.-P.
<u>36</u>	ca. 12 Stdn.	81 %	128-133°
<u>37</u>	80 Stdn.	81 %	170-174°
<u>38</u>	5 Sek.	65 %	98-99°
<u>39</u>	1 Sek.	78 %	93-94°

Das wenig stabile 38 konnte nur bei raschem Aufarbeiten und vorsichtigem Umfällen aus Cyclohexan isoliert werden; in Lösung zerfiel die Substanz unter teilweiser Freisetzung von TCNE. Die übrigen Bicyclen waren zwar einige Zeit in Substanz haltbar, ihre Lösungen zersetzten sich aber schon in wenigen Stunden zu harzigen Produkten.

2,3-Dihydro-1,4-dioxin (Dioxen) bildete mit TCNE zwar einen intensiv violetten EDA-Komplex ($\lambda_{\max}$ in CH_2Cl_2 525 nm), reagierte aber nicht unter Adduktbildung. Auch nach vier Monaten bei Raumtemperatur wurde in Methylenchlorid, Acetonitril oder Tetrahydrofuran keine Umsetzung erzielt. In siedendem Acetonitril sowie bei Bestrahlung mit der Quecksilber-Mitteldrucklampe in der Glasapparatur entstand schwarzer Teer.

Die fehlende Reaktionsbereitschaft muß bei Abwesenheit sterischer Faktoren thermodynamische Gründe haben, die allerdings keineswegs klar sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol als Enoläther mit vergleichbarer Struktur in Tetrahydrofuran in zwei Stunden mit hoher Ausbeute an TCNE addiert ⁵.

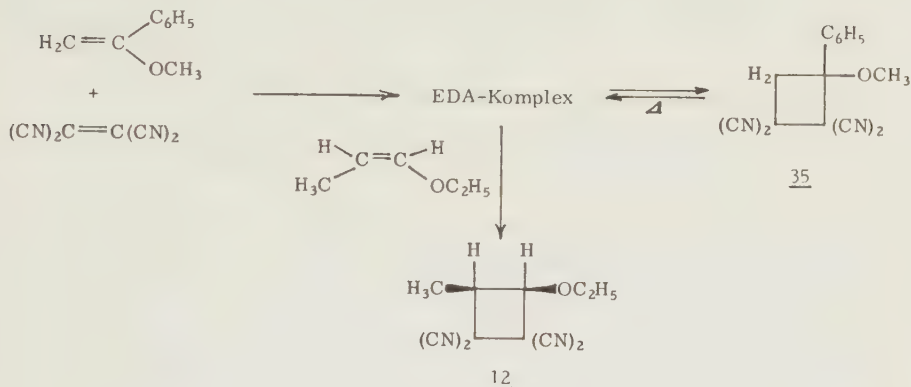
3. Zur Reversibilität der Adduktbildung

Erwärmte man das α -Methoxy-styrol-Addukt 35 in der Lösung auf 50°, so trat nach kurzer Zeit die violettrote Farbe des EDA-Komplexes der Ausgangskomponenten in Erscheinung. Die Farbintensität nahm bei weiterem Erhitzen zu, um beim Abkühlen wieder

zurückzugehen. Bei neuerlichem Erwärmen wiederholte sich das Spiel.

Setzte man der Lösung Äthyl-vinyläther oder Äthyl-cis-propenyl-äther als Konkurrenzpartner für das zurückgebildete TCNE zu und erwärmte, so verblaßte die Rotfärbung endgültig; man isolierte praktisch quantitativ (95 bzw. 97%) das Cycloaddukt des zwar langsamer, aber dafür irreversibel reagierenden zweiten Enoläthers.

Diese Versuche zeigen, daß die Cycloaddition zu 35 reversibel ist; in der Wärme sind die Ausgangskomponenten anhand des EDA-Komplexes nachweisbar.



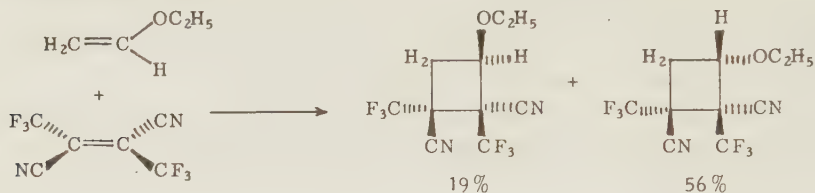
Eine systematische Untersuchung der thermischen Cycloreversion aller dargestellten TCNE-Addukte ergab, daß allein die Addukte der α -substituierten Vinyläther (33, 35, 38 und 39) labil sind und bei Erwärmen auf 80° in die Komponenten dissoziieren. Bei Annahme eines zweistufigen polaren Reaktionsablaufes ist es verständlich, daß das intermediäre Zwitterion 2 durch elektronenschiebende, zum Alkoxyrest α -ständige Gruppen zusätzlich stabilisiert wird und deshalb die Ringöffnungsbarriere sinkt (vgl. Kap. C 5d). Warum aber ist die Adduktbildung hier so wenig exergonisch, daß die Gleichgewichtskonzentration der Reaktanten nachweisbar ist?

C. Sterischer Ablauf der Cycloaddition

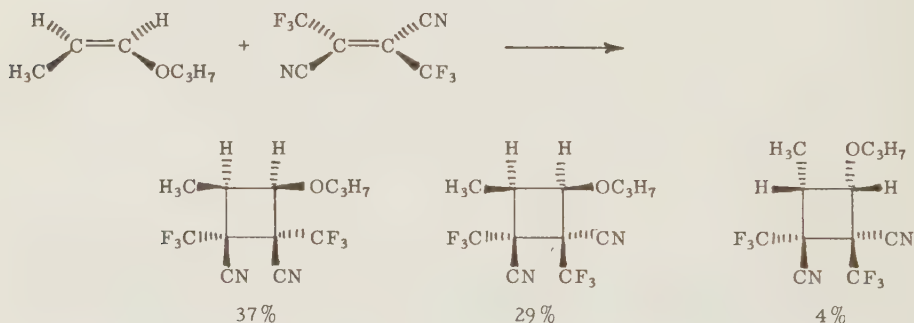
1. Befunde der Literatur

PROSKOW, SIMMONS und CAIRNS ⁴⁴ untersuchten die Cycloadditionen des cis- und trans-1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)-äthylens an Vinyläther. Die Anlagerungen

an Äthyl-vinyläther und tert.-Butyl-vinyl-sulfid vollzogen sich stereospezifisch, wie folgendes Beispiel lehrt:



Bei der Addition an cis- und trans-Propenyl-n-propyläther wurde das Prinzip der Retention bezüglich der Doppelbindung des Dicyanolefins durchbrochen, wie ein Beispiel zeigen möge.



Im Hauptprodukt (37%) soll es also zu einer Inversion an einem der Cyan-tragenden C-Atome gekommen sein. In allen drei Addukten blieb die Konfiguration bezüglich der Vinyläther-Doppelbindung voll erhalten. Ähnliches gilt für die drei weiteren cis- und trans-Kombinationen der Komponenten. Eine sinnfällige Deutung der Resultate ergibt sich nicht.

Das von den amerikanischen Autoren benutzte Modell ist sehr anspruchsvoll, da das Addukt vier Chiralitätszentren enthält, was acht Racemate möglich macht. Die Konfigurationszuordnung der Addukte gründet sich vornehmlich auf die ^{19}F -Spektren und erscheint mir nicht eindeutig. Möglicherweise muß ein Teil der Addukt-Strukturen revidiert werden. Das Modellsystem würde vielleicht eine erneute, gründlichere Untersuchung lohnen.

Vor kurzem studierte P.D. BARTLETT ⁴⁵ das Verhalten von cis- und trans-Anethol gegenüber TCNE. Die cis-Form erbrachte mit TCNE nicht nur cis-Addukt, sondern einen vom Solvens abhängigen Prozentsatz an trans-Addukt: 10% in Benzol, 28% in Methylenchlorid und 49% in Acetonitril. Dagegen verlief die TCNE-Anlagerung an trans-Anethol in allen Solventien innerhalb der Nachweisgrenzen stereospezifisch. H.H. WAS-SERMANN, A.J. SOLODAR und L.S. KELLER ⁴⁶ untersuchten den sterischen Ablauf der Cycloaddition von cis- und trans-Äthyl-propenyläther an Dehydrobenzol. Auch hier fand man in den Cycloaddukten weitgehende Inversion (6% bzw. 21%) bezüglich der Enol-äther-Substituenten. Die Autoren können eine biradikalische Zwischenstufe nicht ausschließen (vgl. auch ⁴⁷).

2. Tetracyan-äthylen und cis,trans-isomere 1-Alkenyl-alkyläther

a) Ausmaß der Stereospezifität

Die Cycloadditionen des TCNE an geometrisch isomere Enoläther erwiesen sich für Untersuchungen des sterischen Ablaufs als vortrefflich geeignet. Die NMR-Spektren der beiden quantitativ gebildeten, diastereomeren Cyclobutan-Derivate gestatten eine relativ genaue Analyse, da die Dubletts der 1-ständigen Ringprotonen frei liegen. Dasselbe gilt für die Singulets der Cyclobutan-Protonen in den Diäthoxy-äthylen-Addukten 27 und 28. Die Nachweisgrenzen ermittelte man an Hand künstlicher Mischungen cis,trans-isomerer Addukte. Bereits 2% der Mindermengen-Komponente war bei hoher Verstärkung erkennbar. Die Reproduzierbarkeit der Versuche betrug $\pm 1-2\%$.

Die Versuche zum sterischen Ablauf der Cycloaddition wurden mit sterisch reinen ($> 99\%$) Enoläthern der Propenyläther-Reihe sowie mit cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther in mehreren Lösungsmitteln ausgeführt. Unter den Standardbedingungen arbeitete man in 0.01-0.1m Lösung des Enoläthers und verwendete 0.17 Äquivalente TCNE-Überschuß, was mehrere Vorteile bot:

a) Bei vollständigem Verbrauch des Enoläthers sind die NMR-Spektren der diastereomeren TCNE-Addukte ungestört.

b) Unterschiedliche Additionskonstanten der cis,trans-isomeren Enoläther verfälschen das Resultat nicht. Bei großem Enoläther-Überschuß könnte das unter 1% vorliegende zweite Isomere eventuell rascher reagieren und falsche cis-trans-Addukt-Verhältnisse vortäuschen.

c) Wie in Kap. C 5b abgeleitet, entspricht das Verhältnis der diastereomeren Addukte beim Arbeiten mit überschüssigem TCNE dem Verhältnis von Ringschluß zu Rotation auf der Stufe des Zwitterions.

Die Anlagerungen des TCNE an cis-Propenyl-alkyläther - als Alkyl wurde Methyl, Äthyl und n-Propyl gewählt - wurde in fünf Lösungsmitteln, das Verhalten der trans-Propenyl-alkyläther in vier Solventien untersucht (Tab. 8). Bei sämtlichen Versuchen war die Stereospezifität keine vollständige. Die Konfiguration des Enoläthers blieb im Hauptprodukt jeweils erhalten, während im Nebenprodukt eine Inversion eingetreten war. Der Anteil des Materials, der durch das "stereochemische Leck" ging, d.i. trans-Addukt aus cis-Enoläther und cis-Addukt aus trans-Enoläther, nahm mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Es muß also eine Zwischenstufe auftreten, bei der das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Rotation und Cyclisierung mit steigender Solvenspolarität zunimmt. Mit 3-5% war aber auch im unpolaren Benzol der mit Inversion verbundene Ablauf noch nachweisbar.

Überraschend war die Tatsache, daß die trans-Enoläther allgemein einen höheren Prozentsatz an Inversion in den Cyclobutanen zeigten als die cis-Isomeren. Während 14-16% der cis-Propenyl-alkyläther in Acetonitril die Rotation vor dem Ringschluß eingingen, betrug der entsprechende Wert in der trans-Reihe 19-23%. Wie weiter unten gezeigt, sind die trans-Addukte thermodynamisch stabiler als die cis-Addukte.

Eine Variation der Alkylsubstituenten (CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$) hatte nur eine geringfügige Änderung der Adduktverhältnisse zur Folge. Für das Studium der Reversibilität des ersten Reaktionsschritts (Kap. C 4) erwiesen sich cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther den Propenyl-alkyläthern überlegen. Die Solvensabhängigkeit des sterischen Ablaufs der TCNE-Cycloaddition wurde daher auch bei diesem Modell untersucht (Tab. 9). Die Phänomene waren in dieser Reihe ähnlich. Der nicht-stereospezifisch entstandene Adduktanteil war hier für den trans-Enoläther etwas kleiner als für das cis-Isomere, im Gegensatz zu den Verhältnissen in der Propenyl-alkyläther-Reihe (Tab. 8).

Auch die Anlagerung des TCNE an cis- und trans-1.2-Diäthoxy-äthylen ist von teilweiser Inversion begleitet, wie Versuche in Acetonitril (Tab. 9) lehrten. Aus der cis-Form erhielt man 11% trans-Addukt, während aus der trans-Form 17% cis-Addukt hervorgingen.

Alle drei von mir untersuchten Modelle zeigten in cis- und trans-Form eine Verletzung der Stereospezifität bei der TCNE-Cycloaddition. Das ist eine interessante und bislang unerklärte Diskrepanz zu den Befunden von BARTLETT ⁴⁵, der nur bei der Addition an cis-Anethol, nicht aber beim trans-Isomeren, eine teilweise Inversion beobachtete (Kap. C 1).

Tabelle 8 Sterischer Ablauf der Cycloadditionen des TCNE an cis- und trans-Propenyl-alkyläther in verschiedenen Solventien bei 20°

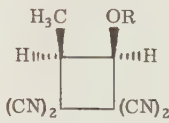
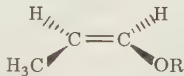
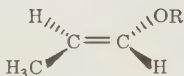
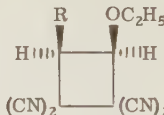
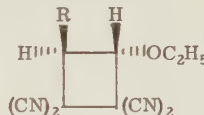
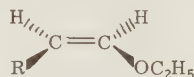
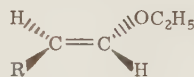
Solvens	 <u>cis</u> -Addukt			 <u>trans</u> -Addukt			
	R =	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
a) (CN) ₂ C=C(CN) ₂ +  (<u>cis</u>)							
Benzol		95	95	96	5	5	4
Methylenchlorid		94	95	95	6	5	5
Äthylacetat		92	94	95	8	6	5
Aceton		91	92	91	9	8	9
Acetonitril		84	85	86	16	15	14
b) (CN) ₂ C=C(CN) ₂ +  (<u>trans</u>)							
Benzol		3	4	4	97	96	96
Methylenchlorid		5	6	7	95	94	93
Äthylacetat		9	10	9	91	90	91
Acetonitril		20	23	19	80	77	81

Tabelle 9 Sterischer Ablauf der Cycloaddition von TCNE an cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther sowie an cis- und trans-1.2-Diäthoxy-äthylen in verschiedenen Solventien bei 20°

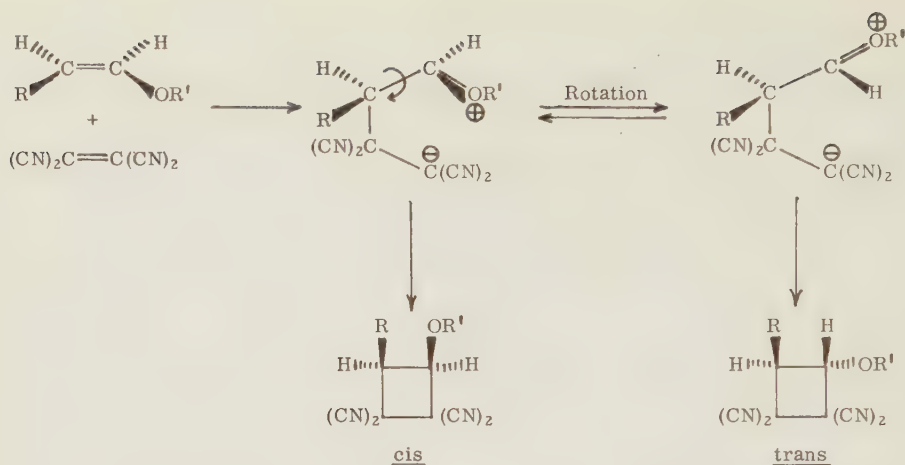
Solvens	 <u>cis</u> -Addukt R = C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	 <u>trans</u> -Addukt C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
a) (CN) ₂ C=C(CN) ₂ +  (cis)		
Benzol	98	2
Methylenchlorid	93	7
Äthylacetat	90	10
Acetonitril	82 89	18 11
b) (CN) ₂ C=C(CN) ₂ +  (trans)		
Benzol	2	98
Diäthyläther, Chloroform	2	98
Methylenchlorid	3	97
1.2-Dichloräthan, Äthylacetat	5	95
Aceton	14	86
Acetonitril	16 17	84 83
N-Methylformamid	15	85

b) Diskussion

Die Verletzung der Stereospezifität läßt sich am einfachsten mit der Rotation einer offenkettigen Zwischenstufe um 180° erklären. Diese Rotation um die ursprüngliche C=C-Bindung des Enoläthers konkurriert mit dem Ringschluß zum Addukt. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Konkurrenzkonstante $\chi = k(\text{Rotation}) / k(\text{Ringschluß})$ ist gut mit einer zwitterionischen Zwischenstufe vereinbar. Die Bildung einer 1,4-biradikalischen Zwischenstufe sollte weitgehend unabhängig von der Polarität des Solvens sein.

Das Ansteigen von χ mit zunehmender Lösungsmittelpolarität war nicht eindeutig vor- auszusagen. Zwar wird mit der erhöhten Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels die Coulomb-Attraktion der Ladungszentren geringer und die Lebensdauer des Zwitter- ions größer; beides kann den Anteil der Rotation erhöhen. Andererseits wird durch die Elektrostriktion der Molekeln des polaren Solvens an den Ladungszentren die Trägheit des Systems größer, was $k(\text{Rotation})$ vermindern sollte. Der erste Effekt überspielt offensichtlich den zweiten. Möglicherweise ist der Austausch der Lösungsmittel-Mole- küle in der Solvathülle so rasch, daß die Ladungszentren ihre Solvensmoleküle bei der Rotation nicht mitnehmen, sondern an diesen vorbeigleiten.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß die TCNE-Addukte an cis- und trans-Propenyl- alkyläther in Acetonitril langsam isomerisieren, bis ein Gleichgewicht erreicht wird, das 81-83% trans-Form enthält. Die Adduktverhältnisse der Tab. 8 und 9 sind aber rein kinetisch determiniert. Laut Tab. 8 ging aus der Cycloaddition des TCNE an trans- Äthyl-propenyläther in Acetonitril ein Gemisch aus 77% trans- und 23% cis-Addukt hervor. Ist es ein innerer Widerspruch, daß der invertierte Anteil größer ist als es der Gleichgewichtskonzentration entspricht? Nicht unbedingt! Man kann sich Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten denken, die bei kinetischem Reaktionsabschluß über die Gleichgewichtsgrenze hinausführen. Wir möchten allerdings nicht ausschließen, daß die thermodynamischen und kinetischen cis:trans-Adduktverhältnisse bei diesem Versuch innerhalb etwas höherer Fehler gleich waren.



3. Cis-trans-Isomerisierung der Enoläther-Addukte

Sind die isolierten Addukt-Gemische das Ergebnis eines kinetischen Reaktionsabschlusses oder überlagert sich eine nachträgliche Adduktisomerisierung? In wenig polaren Lösungsmitteln wurde bei den TCNE-Addukten der Propenyl-alkyläther keinerlei Anzeichen einer solchen Reaktion festgestellt. Dagegen beobachtete man im polaren Acetonitril eine sehr langsame cis-trans-Äquilibrierung der Cycloaddukte bei Raumtemperatur. Die cis-trans-Gleichgewichte wurden von beiden Seiten aus eingestellt, allerdings nicht voll erreicht. Ein großer Teil des Materials unterlag nämlich der Polymerisation. Nach 358 Stunden bei 20° waren z.B. nur noch 70% des Cycloaddukts 10 in der braunen Lösung in Acetonitril nachweisbar. Die Gleichgewichte (Tab. 10) zeigen einen Vorzug der trans-Addukte mit 81-83%. Diese Stereoisomerisierung der cis,trans-isomeren Cycloaddukte findet in einer Ringöffnung zum Zwitterion mit nachfolgender Rotation und abschließender Cyclisierung die einfachste Erklärung.

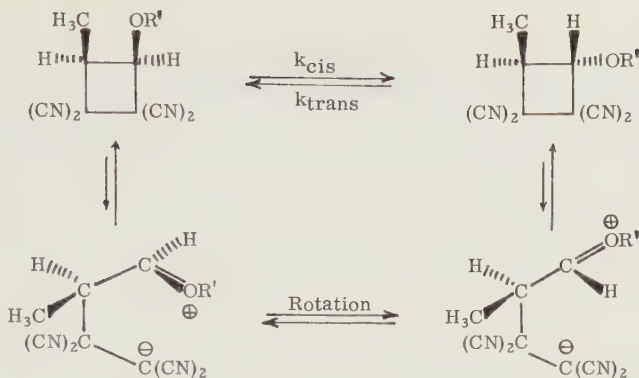


Tabelle 10 Thermodynamische Gleichgewichte der Cycloaddukte 10-15 in Acetonitril bei 20° und Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der cis-trans-Isomerisierung

Formel-Nr.	R	<u>cis</u> : <u>trans</u>	$10^6 k_{cis}$	$10^6 k_{trans}$
<u>10</u> , <u>11</u>	CH ₃	17 83	1.2	0.24
<u>12</u> , <u>13</u>	C ₂ H ₅	18 82	2.8	0.58
<u>14</u> , <u>15</u>	C ₃ H ₇	19 81	2.4	0.56

Weiter unten wird die Dissoziation der Zwitterionen in TCNE und Enoläther nachgewiesen. Bei voller Mobilität dieses kinetischen Systems löst das Zwitterion vermutlich eine kationische Polymerisation des Enoläthers aus, der ein steigender Anteil des Materials anheimfällt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Addukt-Isomerisierung sind unter den Reaktionsbedingungen der Cycloaddition klein. Die NMR-spektroskopische Verfolgung bei 20° zeigte, daß die Cycloaddition von TCNE an Methyl-cis-propenyl-äther in Acetonitril 400 000mal rascher erfolgt (vgl. Kap. J 2k) als die entsprechende Cyclobutan-Isomerisierung; bei den trans-Verbindungen findet man sogar einen Faktor von 1 700 000! Die bei 20° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten dieser reversiblen Reaktion 1. Ordnung (Tab. 10) erheben keinen Anspruch auf Präzision. Sie werden durch den simultanen Ablauf der Polymerisation verfälscht, sind aber wohl in der Größenordnung richtig. Somit unterliegen die in den Versuchen der Tab. 8 und 9 beobachteten cis,trans-Adduktverhältnisse allein der kinetischen Steuerung.

4. Cis,trans-Isomerisierung des überschüssigen Enoläthers

Wenn die gesamte TCNE-Cycloaddition reversibel ist (Kap. B 3) und das Cycloaddukt das Zwitterion zurückzubilden vermag (Kap. C 3), muß auch die Bildung des Zwitterions umkehrbar sein. Ist diese Reversibilität unmittelbar nachweisbar? Im positiven Fall müßte nach Ablauf der Cycloaddition eine Isomerisierung des im Überschuß eingesetzten Enoläthers zu beobachten sein. Versuchsreihen mit unterschiedlichen Mengen der Überschußkomponente in Acetonitril bestätigen dies eindeutig.

Wegen besserer gaschromatographischer Trennbarkeit dienten cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther als Modell. In Blindversuchen ohne TCNE-Zusatz überzeugte ich mich, daß auch in Gegenwart des Cycloadduktes nach einigen Minuten bei 20° (zum vollständigen Ablauf der Cycloaddition sind nur wenige Sekunden erforderlich!) keine Isomerisierung des Enoläthers im Acetonitril stattfand. Alsdann wurde TCNE der Reaktion mit steigenden Überschußmengen an cis- oder trans-Enoläther unterworfen. Nach Reaktionsabschluß zeigte die gaschromatographische Enoläther-Analyse (Reproduzierbarkeit $\pm 1\%$) eine teilweise geometrische Isomerisierung des unverbrauchten überschüssigen Äthyl-butenyläthers an (Tab. 11). Mit dem gleichen Reaktionsgemisch nahm man sodann eine NMR-spektroskopische Analyse des cis,trans-Adduktverhältnisses (Reproduzierbarkeit $\pm 1\%$) vor. Um sicher zu gehen, führte man die gaschromatographische Analyse unter Mitführung von Toluol als zugewogenem Standard durch; so konnte man den unverbrauchten Enoläther quantitativ bestimmen. Die nur um wenige Prozent abweichenden Daten für den aus der Stöchiometrie berechneten und durch Produktanalyse bestimmten Enoläther-Verbrauch (Tab. 11) unterstreichen den quantitativen Ablauf der Cycloaddition.

Das Ausmaß der cis,trans-Isomerisierung des unverbrauchten Enoläthers sowie das cis-trans-Verhältnis der gebildeten Cycloaddukte ist abhängig von der Größe des eingesetzten Enoläther-Überschusses. Setzte man z.B. 1.11 Äquivalente Äthyl-cis-butenyläther mit TCNE in Acetonitril um, so fand man die 0.11 Äquivalente unverbrauchten Enoläthers am Reaktionsende zu 18% cis-trans-isomerisiert; das cis:trans-Adduktverhältnis betrug zufällig ebenfalls 82:18. Verwendete man dagegen 4.12 Äquivalente cis-Enoläther, so waren von den unverbrauchten 3.12 Äquivalenten nur 4% isomerisiert und der Anteil des trans-Adduktes sank auf 11%. Wie zu erwarten, wurde der trans-Enoläther vom größeren Überschuß an cis-Enoläther stärker verdünnt. Die Versuche mit cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther erbrachten ein vergleichbares Ausmaß für die geometrische Isomerisierung des überschüssigen Enoläthers.

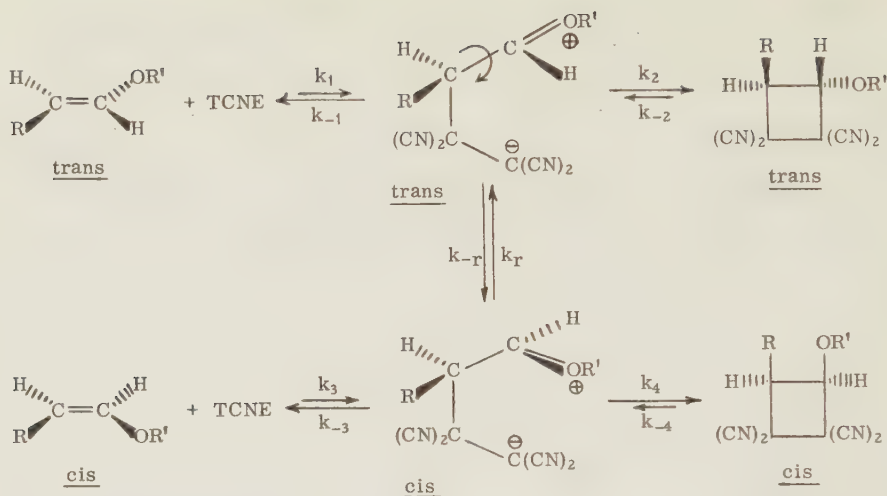
Tabelle 11 Cycloadditionen von TCNE (fallende Einwaagen) mit cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther (1.4m Lösung) in Acetonitril bei 20°; Analyse des unverbrauchten Enoläthers und des Cycloaddukt-Gemisches

Äquivalente Enoläther, auf TCNE bezogen	Enoläther-Umsatz		Unverbrauchter Enoläther		Cycloaddukt	
	berechn. %	exp. %	% <u>cis</u> : % <u>trans</u>		% <u>cis</u> : % <u>trans</u>	
a) Versuche mit <u>cis</u> -Enoläther						
1.11	90	87	82	18	82	18
1.29	77	78	86	14	85	15
1.50	67	70	89	11	86	14
1.93	52	51	92	8	87	13
2.02	50	52	92	8	88	12
4.12	24	26	96	4	89	11
b) Versuche mit <u>trans</u> -Enoläther						
1.16	86	83	16	84	15	85
1.29	78	79	14	86	12	88
1.51	66	69	9	91	10	90
2.12	47	49	6	94	10	90
3.73	27	30	3	97	9	91

5. Das allgemeine Reaktionsschema der Cycloaddition des Tetracyan-äthylens an cis,trans-isomere β -Alkyl-vinyläther

a) Deutung der cis-trans-Isomerisierung im überschüssigen Enoläther

Im Zuge der nicht-stereospezifisch ablaufenden Cycloaddition an TCNE kommt es also zur cis-trans-Isomerisierung des Äthyl-1-butenyläthers in Acetonitril. Der einfachste Mechanismus für die Enoläther-Isomerisierung gründet sich auf die Reversibilität des 1. Reaktionsschrittes, nämlich der Zwitterionen-Bildung; das nach 180°-Rotation entgegengesetzt konfigurierte Zwitterion kann in seine Komponenten dissoziieren und damit den geometrisch isomerisierten Enoläther im Reaktionsgemisch freisetzen.



Im vorstehenden Reaktionsschema, dem einfachsten, das allen experimentellen Fakten Rechnung trägt, konkurrieren drei Reaktionen um jedes der beiden zwitterionischen Konformeren:

- Cyclisierung zum Addukt,
- Rotation zum entgegengesetzt konfigurierten Zwitterion,
- Dissoziation in die Komponenten.

In das komplexe kinetische System gehen zehn Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte ein. Eine vollständige Lösung mit Integration der Geschwindigkeitsgleichung ist bisher nicht gelungen. Es sei daher im folgenden aufgezeigt, wie man zur näherungsweisen Ermittlung der auftretenden Konkurrenzkonstanten gelangt. Einige qualitative Überlegungen zum Zahlenmaterial der Tab. 11 seien vorausgeschickt.

Bei der Rotation um die ehemalige C=C-Doppelbindung des Vinyläthers kann das Zwitterion noch weitere Konformationen annehmen als die im Schema mit trans und cis gekennzeichneten. Nur diese beiden sind aber letztlich für Cyclisierung und Dissoziation in die olefinischen Komponenten maßgebend. Auch Rotamere bezüglich der neu geschlossenen σ -Bindung sind denkbar; viele von diesen sind nicht zur Cyclisierung, sondern nur zur Dissoziation befähigt. Der hier dissoziierende Anteil erscheint mit in k_{-1} und k_{-3} .

Nach der Dissoziation (k_{-1} , k_{-3}) eines Teils des zur Rotation gelangten (k_{-r} , k_r) Zwitterions kann der entgegengesetzt konfigurierte Enoläther erneut in die Reaktion eintreten; solange seine Konzentration im Verhältnis zum eingesetzten Enoläther klein ist (Tab. 11), wird kaum eine nennenswerte Konkurrenz zustande kommen. Der isomerisierte Enoläther reichert sich aber im Verlauf der Reaktion beständig an; die maximale Konzentration liegt am Reaktionsende vor (Werte der Tab. 11).

In den Versuchen mit geringem Butenyläther-Überschuß (0.11 bzw. 0.16 Äquivalente) stieg der Anteil des isomerisierten Enoläthers während des Ablaufs der Cycloadditionen, die in wenigen Sekunden abgeschlossen sind, von 0 auf 18 bzw. 16%. Erhöhte man aber die eingesetzte Enoläther-Menge auf das Vierfache (Versuche mit 4.12 bzw. 3.73 Äquivalenten), so wurde die Konzentration des isomerisierten Enoläthers durch die steigende Verdünnung auf weniger als ein Viertel herabgesetzt.

Warum sinkt auch der Anteil des nicht-stereospezifisch gebildeten Cycloadduktes mit steigendem Butenyläther-Überschuß? Bei den Versuchen mit vier Äquivalenten Enoläther ist die Chance für das isomerisierte Material, ein zweites Mal in die Reaktion mit TCNE einzutreten, recht gering, da es sich nur um $1/24$ bzw. $1/32$ der am Reaktionsende vorhandenen Enoläther-Menge handelt. Entscheidend für das experimentelle cis,trans-Addukt-Verhältnis sind jetzt die Konkurrenzkonstanten k_4/k_r (ausgehend vom cis-Enoläther) bzw. k_2/k_{-r} (ausgehend vom trans-Isomeren). Der Prozentsatz an nicht-stereospezifisch gebildetem Addukt nähert sich mit steigendem Enoläther-Überschuß einem Wert von 9-10%. Dies entspricht einer hypothetischen Cycloaddition von sterisch reinem Äthyl-butenyläther in Acetonitril ohne intermediäres "Einschleusen" des entgegengesetzt konfigurierten Isomeren in die Reaktion.

b) Geschwindigkeitsverhältnisse konkurrierender Reaktionen

Der näherungsweisen Bestimmung der interessierenden Verhältnisse von Rotation/Cyclisierung bzw. Dissoziation/Cyclisierung liegt das Verbot einer doppelten Rotation der Zwitterionen zugrunde, d.h. das trans-Zwitterion soll nach Rotation zum cis-Zwitterion nicht in die trans-Reihe zurückkehren und umgekehrt. Da der rotierende Anteil in Acetonitril 20% nicht überschreitet, in allen anderen Solventien aber kleiner ist, bedeutet das Verbot doppelter Inversion einen Fehler von 4% (20% von 20%). Man vernachlässigt also k_{-r} bei der Betrachtung der vom cis-Enoläther ausgehenden Reaktion und k_r bei der Umsetzung des trans-Isomeren.

Arbeitet man mit äquivalenter Menge Enoläther oder gar mit TCNE-Überschuß, dann liegt der gesamte eingesetzte Enoläther am Reaktionsende in Form der cis,trans-isomeren Cycloaddukte vor (Tab. 8 und 9). Ausgehend von Äthyl-cis-1-butenyläther wird dann der gesamte trans-Enoläther, der aus der Dissoziation des rotierten Zwitterions hervorgeht, erneut in die Reaktion mit TCNE eintreten und - Verbot der Doppelrotation - in das trans-Cycloaddukt übergeführt; der rotierte Anteil tritt also vollständig als trans-Cycloaddukt in Erscheinung.

Es gilt somit, ausgehend von Äthyl-cis-1-butenyläther:

$$\frac{\text{cis-Addukt}}{\text{trans-Addukt}} = \frac{\text{Ringschluß}}{\text{Rotation}} = \frac{k_4}{k_r} = \frac{82}{18} = 4.6 \quad (1)$$

und ausgehend vom trans-Isomeren:

$$\frac{\text{trans-Addukt}}{\text{cis-Addukt}} = \frac{\text{Ringschluß}}{\text{Rotation}} = \frac{k_2}{k_{-r}} = \frac{84}{16} = 5.3 \quad (2)$$

Der Ringschluß der zwitterionischen Zwischenstufe zum Cycloaddukt erfolgt also ca. fünfmal schneller als die Rotation zum entgegengesetzten Konformer. Von 6 Molekülen des Oxonium-Zwitterions cyclisieren 5 direkt, nur eines erleidet die Rotation um die C-C-Bindung. Die Daten der Tab. 8 und 9 erlauben also unmittelbar die Berechnung von k_4/k_r bzw. k_2/k_{-r} in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wählt man einen großen Butenyläther-Überschuß, so greift der nur in kleiner Menge auftretende isomerisierte Enoläther praktisch nicht mehr in die Reaktion ein. Ausgehend vom cis-Enoläther darf man nunmehr das Verhältnis von trans-Addukt zu trans-Enoläther mit k_2/k_{-1} für das trans-Zwitterion gleichsetzen.

$$\frac{\text{trans-Addukt}}{\text{trans-Enoläther}} = \frac{\text{Ringschluß}}{\text{Dissoziation}} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{0.11}{0.13} = 0.9 \quad (3)$$

Ausgehend vom trans-Isomeren kann k_3 vernachlässigt werden, worauf gilt:

$$\frac{\text{cis-Addukt}}{\text{cis-Enoläther}} = \frac{\text{Ringschluß}}{\text{Dissoziation}} = \frac{k_4}{k_{-3}} = \frac{0.09}{0.08} = 1.1 \quad (4)$$

Die Zahlenwerte obiger Quotienten resultieren aus den Versuchen mit 4.12 bzw. 3.73 Äquivalenten Äthyl-butenyläther (Tab. 11). Der Gang der Rechnung sei skizziert.

Vor der Reaktion

4.12 Äquivalente <u>cis</u> -Enoläther	3.73 Äquivalente <u>trans</u> -Enoläther
1.0 Äquivalent TCNE	1.0 Äquivalent TCNE

Nach der Reaktion

0.89 Äquivalente <u>cis</u> -Addukt	0.91 Äquivalente <u>trans</u> -Addukt
0.11 Äquivalente <u>trans</u> -Addukt	0.09 Äquivalente <u>cis</u> -Addukt
1.00 Äquivalente	1.00 Äquivalente
4 % <u>trans</u> -Enoläther in 3.12 Äquivalenten überschüssigen Enoläthers bedeuten 0.13 Äquivalente	3 % <u>cis</u> -Enoläther in 2.73 Äquivalenten überschüssigen Enoläthers bedeuten 0.08 Äquivalente

Division von (1) durch (4) ergibt für das cis-Zwitterion:

$$\frac{\text{Dissoziation}}{\text{Rotation}} = \frac{k_{-3}}{k_r} = \frac{4.6}{1.1} = 4.0 \quad (5)$$

und analog aus (2) : (3) für das trans-Zwitterion:

$$\frac{\text{Dissoziation}}{\text{Rotation}} = \frac{k_{-1}}{k_{-r}} = \frac{5.3}{0.9} = 6.2 \quad (6)$$

Da die Analyse der isomeren Enoläther und Cycloaddukte nur auf 1 % genau möglich ist, erheben die Resultate keinen Anspruch auf Präzision. Man kann lediglich sagen, daß Ringschluß und Dissoziation bei cis- und trans-Zwitterion mit annähernd gleichen Geschwindigkeitskonstanten erfolgen, während die Rotationen fünfmal langsamer sind.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich diese Verhältnisse der konkurrierenden Schritte auf Acetonitril beziehen. In unpolaren Lösungsmitteln, z.B. in Benzol, beträgt der Quotient Ringschluß/Rotation für das Zwitterion aus cis-Äthyl-butenyläther 49, d.h. viel weniger vom Zwitterion isomerisiert durch Rotation. Das Verhältnis Ring-

schluß/Dissoziation - für das trans-Zwitterion muß es aus Versuchen mit dem cis-Enoläther bestimmt werden - ist nicht mehr zu ermitteln, da die Fehlergrenzen der gaschromatographischen Analyse die Erfassung des isomerisierten Enoläthers nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit gestatten.

BARTLETT und WALLBILICH ⁴⁸ fanden, daß die Cyclisierung des aus 1,4-Dichlorbutadien und 1,1-Dichlor-2,2-difluor-äthylen entstehenden Biradikals drei- bis viermal schneller erfolgt als dessen Dissoziation. Aus diesem Vergleich darf man keine allgemeinen Schlüsse ziehen außer dem, daß sowohl bei 1,4-Biradikal als auch bei 1,4-Zwitterion eine Rückspaltung in die olefinische Komponenten möglich ist.

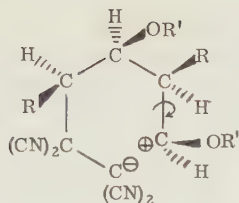
Kürzlich untersuchten BARTLETT, HUMMEL, ELLIOT und MINNS ⁷⁷ die über eine ebenfalls biradikalische Zwischenstufe verlaufende nicht-stereospezifische Cycloaddition des Tetrafluoräthylens an cis- und trans-2-Buten. Auch hier findet eine cis,trans-Isomerisierung des überschüssigen 2-Butens im Zuge der Reaktion statt. Durch eine ähnliche Behandlung des resultierenden, unserem Modell analogen Reaktionsschemas kamen die genannten Autoren zu folgenden Verhältnissen der konkurrierenden Schritte:

<u>cis</u> -Biradikal:	$\frac{\text{Ringschluß}}{\text{Rotation}} = 0.23;$	$\frac{\text{Dissoziation}}{\text{Rotation}} = 0.71$
<u>trans</u> -Biradikal:	$\frac{\text{Ringschluß}}{\text{Rotation}} = 0.5 :$	$\frac{\text{Dissoziation}}{\text{Rotation}} = 2.2$

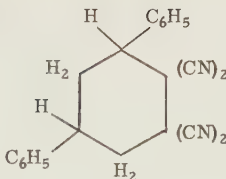
Die Rotationen der biradikalischen Zwischenstufen erfolgen hier also rascher als die Ringschlüsse zu den Cyclobutanen. Außerdem unterscheiden sich die Konkurrenz-Verhältnisse für die cis- und trans-konfigurierten Biradikale charakteristisch.

c) Alternative Deutungen

Alternative Erklärungsmöglichkeiten für die geometrische Isomerisierung des überschüssigen Enoläthers bei der TCNE-Cycloaddition gibt es zwar; sie sind aber weniger einfach. Man könnte annehmen, daß das 1,4-Zwitterion am Oxonium-Carbonium-Ende eine zweite Molekel Enoläther anlagert zum 1,6-Zwitterion 40, das um die fragliche CC-Bindung der zweiten Einheit rotiert und dann wieder in 1,4-Zwitterion und isomerisierten Enoläther dissoziiert.



40



41

Gegen diese Hypothese spricht, daß meine Bemühungen, 2:1-Addukte aus Enoläther und TCNE zu isolieren, erfolglos waren. Auch beim Arbeiten mit überschüssigem Enoläther waren die Ausbeuten an den 1:1-Addukten praktisch quantitativ. Dabei sollte die Cyclisierung von der Konformation 40 aus von der hohen Bildungstendenz sechsgliedriger Ringe profitieren. Lediglich für ein aus Styrol und TCNE nach Reaktion bei 140° zu 18% isoliertes 2:1-Addukt wurde von WILLIAMS, WILEY und McKUSICK ⁵ die Formel 41 vorgeschlagen.

In Kap. B 2 wurden schon die sich momentan einstellenden EDA-Komplex-Gleichgewichte aus TCNE und Enoläthern erwähnt. Ist eine cis-trans-Isomerisierung des Enoläthers im EDA-Komplex möglich? Dies läßt sich schwer widerlegen, ist aber unwahrscheinlich nach allem, was man von Struktur, Bindungsverhältnissen und Energetik der EDA-Komplexe weiß.

d) Energieprofil

Wir bevorzugen daher die oben gegebene zwanglosere Deutung und gelangen bei Berücksichtigung der zahlenmäßigen Resultate zur qualitativen Darstellung des Energieprofils der Abb. 11; über die absoluten Energiedifferenzen (Tiefe der Mulden) kann keine Aussage gemacht werden. Der Einfachheit halber seien cis- und trans-Zwitterion energetisch gleich gesetzt.

Aus der relativen Höhe der Energieberge erkennt man:

$$\begin{matrix} \Delta E_{\text{Diss.}} & \approx & \Delta E_{\text{Diss.}} & \approx & \Delta E_{\text{Cycl.}} & \approx & \Delta E_{\text{Cycl.}} & < & \Delta E_{\text{Rot.}} \\ \text{cis} & & \text{trans} & & \text{cis} & & \text{trans} & & \end{matrix}$$

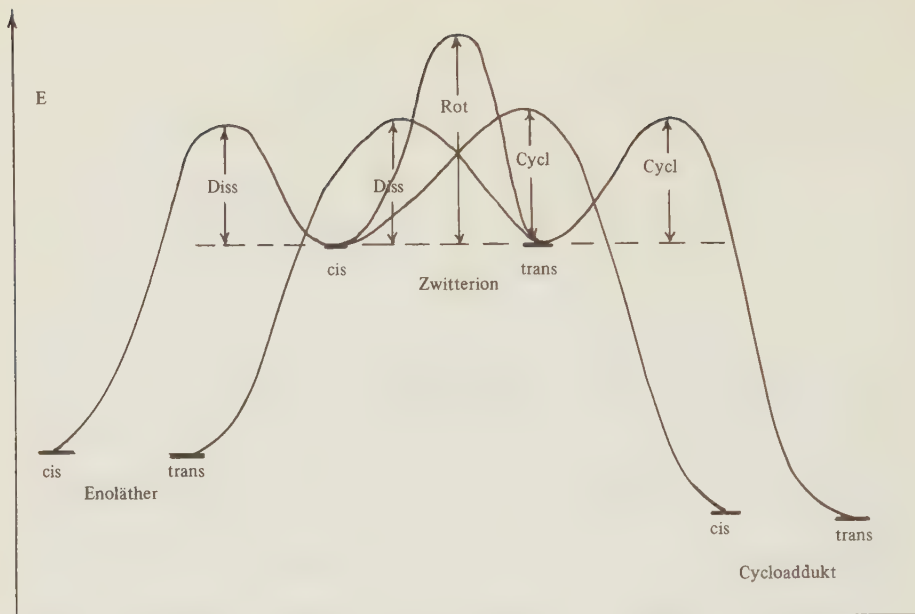


Abb. 11 Energieprofil der Reaktionen von cis- und trans-Äthyl-1-butenyläther mit TCNE in Acetonitril bei 20°

Das Verhältnis Rotation/Cyclisierung der cis- und trans-konformeren Zwitterionen (Kap. b) läßt sich nach EYRING energetisch darstellen als

$$\frac{\ln k_{\text{Cycl.}}}{\ln k_{\text{Rot.}}} = \frac{\Delta G^{\ddagger}_{\text{Rot.}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{Cycl.}}}{RT}$$

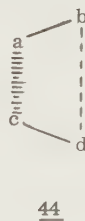
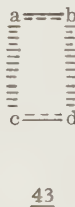
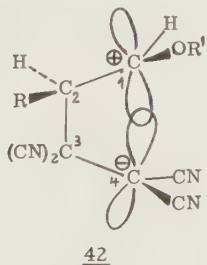
$$\Delta G^{\ddagger}_{\text{Rot.}} - \Delta G^{\ddagger}_{\text{Cycl.}} = 0.9 \text{ kcal/Mol}$$

Es sei vorausgesetzt, daß das für das Lösungsmittel Acetonitril abgeleitete allgemeine Reaktionsschema mit allen konkurrierenden Teilschritten auch in unpolaren Solventien verwirklicht ist. Man kann nun argumentieren, daß $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Rot.}}$ mit zunehmender Solvenspolarität schneller abnimmt als $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Cycl.}}$, was bei Berücksichtigung der starken Solvation an den zwitterionischen Ladungszentren durchaus plausibel ist. Eine zweite Möglichkeit, bei der $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Cycl.}}$ mit steigender Solvenspolarität scheinbar ansteigt, läßt sich nicht ausschließen. Die "nackten" Ladungszentren im unpolaren Solvens treten rascher in die Ringschlußreaktion ein als die durch gute Solvation auch räumlich abgeschirmten.

Die Coulomb-Attraktion der Ladungszentren des Zwitterions ist im Medium hoher Dielektrizitätskonstante vermindert. Die Folge davon dürfte sein, daß viele Zwitterionen in einer für den Ringschluß nicht geeigneten Konformation vorliegen, in der aber sehr wohl Rotationen stattfinden können. Es ist möglich, aber nicht sicher, daß die Bevorzugung der Rotation in polaren Lösungsmitteln mit der erhöhten Lebensdauer des Zwitterions zusammenhängt. Würde die Solvation lediglich zur Absenkung der Energieträge der Zwitterionen führen, sollte sich das Verhältnis der beiden Konkurrenzreaktionen Ringschluß und Dissoziation nicht ändern; in summa würde kein Effekt auftreten.

e) Sind die Cycloadditionen des Tetracyanäthylens "concerted"?

HUISGEN, SAUER und GRASHEY ⁴⁹ haben wohl als erste dem intermediären 1.4-Zwitterion bei 2+2-Cycloadditionen den Charakter des "inneren Ionenpaares" zugeschrieben. Auf GOMPPER ¹⁴ geht die bedeutsame Erkenntnis zurück, daß zwischen den Ladungszentren solcher 1.4-Zwitterionen nicht nur elektrostatische Kräfte wirken, sondern auch Charge-transfer-Wechselwirkungen existieren. In der Konformation 42, die eine Überlappung der Orbitale von Carbonium-ion und Carbanion gestattet, würde eine schwache Bindung zwischen 1- und 4-Stellung existieren, während die 2.3-Bindung schon voll entwickelt ist.



Die Ionenpaar-Beziehung enthält sicher einen erheblichen Prozentsatz an Kovalenzcharakter wie letztlich jede Solvat-Bindung; kationisches und anionisches Zentrum solvatisieren sich wechselseitig in 42. Die schwache 1,4-Bindung wird bei der Rotation teilweise gelöst. Nicht nur die Konkurrenz von Ringschluß und Rotation beweist den Zwischenstufen-Charakter des Zwitterions; weiter unten werden Abfangreaktionen mit Alkoholen beschrieben.

Als konzertierte Cycloaddition (Mehrzentren-Cycloaddition) bezeichnet man solche, bei denen die neuen σ -Bindungen gleichzeitig entstehen. Im Übergangszustand müssen die beiden neuen Bindungen nicht prozentual gleich entwickelt sein, wie in 43 für die allerdings orbitalsymmetrie-verbotene thermische 2+2-Cycloaddition gezeigt. Übergangszustände mit prozentual ungleich entwickelten Bindungen - dies kann zum Auftreten von Partialladungen führen - sind sogar der allgemeinere Fall. Bei Ketten-Cycloadditionen, die dem Mechanismus $[\pi^2_s + \pi^2_a]$ entsprechen, tritt ein Übergangszustand vom Typ 44 auf. Konzertierte Reaktionen pflegen eingipflige Energieprofile eigen zu sein, während im Grenzfall des klaren zeitlichen Nacheinanders in der Schließung der beiden neuen Bindungen eine Zwischenstufe (Delle im Energieprofil) auftritt.

"Concertedness" hat einen geometrisch-strukturellen Aspekt (gleichzeitige Schließung zweier neuer σ -Bindungen) und einen energetischen (Fehlen einer Zwischenstufe). In 42 liegt nun ein interessanter Sonderfall vor. Eine starke und eine schwache Bindung werden gleichzeitig entwickelt. Dennoch ist 42 eine echte Delle im Energieprofil. Entgeht man dem Dilemma mit der Annahme, daß die 1.4-Bindung keine echte Kovalenz sei? Kaum, denn die EDA-Komplexbindung bedarf der Orbitalüberlappung; auch die Ionenpaar-Bindung ist keine reine Coulomb-Attraktion.

Der hier vorliegende Grenzfall hat auf der Bürgenstock Stereochemistry Conference 1972 zum Versuch einer klareren Fassung des Begriffs "konzentriert" geführt, bei der man dem energetischen Aspekt (keine Zwischenstufe) den Primat zuerkannte. Diese Definitionen von "Concertedness" seien hier wiedergegeben ⁵⁰.

1. "Concerted" should be applied to the relation of specifically defined elementary changes of state or structure, for example, breaking of a bond, rotation about a bond, emission of a photon, or transfer of an electron.
2. Two or more such specific changes are non-concerted if it can be shown by any means that an intermediate of finite life-time is involved in which at least one, but not all, of the changes in question have taken place.
3. Presumptive evidence for the concertedness of different structural changes within a given reaction can be derived by conventional mechanistic criteria, such as stereospecificity, kinetic form, substituent and isotope effects, etc.
4. As soon as an intermediate has been unequivocally established, one is dealing with two reactions. The formation of the intermediate and its subsequent transformation may now be considered further in terms of the above definitions 1, 2 and 3.

Nach diesen Definitionen liegt in der Bildung der Zwischenstufe 42 eine konzertierte Reaktion vor. Der Gesamtvorgang der Addukt-Bildung ist nicht-konzentriert.

f) Formalkinetische Behandlung mittels der Stationärzustand-Methode

Das kinetische Reaktionsschema der S. 38 läßt sich durch Anwendung des Stationärzustand-Prinzips mathematisch beschreiben. Man setzt dabei die zeitliche Konzentrationsänderung der trans- und cis-konformeren Zwitterionen (Z) gleich Null, also

$$\frac{d[\text{trans-Z}]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [\text{trans-Vinyl}] [\text{TCNE}] - k_{-1} \cdot [\text{trans-Z}] - k_2 \cdot [\text{trans-Z}] - k_{-T} \cdot [\text{trans-Z}] + k_T \cdot [\text{cis-Z}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{cis-Z}]}{dt} = 0 = k_{-T} \cdot [\text{trans-Z}] - k_T \cdot [\text{cis-Z}] - k_4 \cdot [\text{cis-Z}] - k_{-3} \cdot [\text{cis-Z}] + k_3 \cdot [\text{cis-Vinyl}] [\text{TCNE}] \quad (8)$$

k_{-2} und k_{-4} wurden wegen ihrer geringen Größe vernachlässigt.

Die Gleichungen (9) und (10) beinhalten das Abreagieren der trans- und cis-isomeren Vinyläther:

$$-\frac{d[\text{trans-Vinyl}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{trans-Z}] + k_4 \cdot [\text{cis-Z}] = k_{B(\text{trans})} [\text{trans-Vinyl}] [\text{TCNE}] \quad (9)$$

$$-\frac{d[\text{cis-Vinyl}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{trans-Z}] + k_4 \cdot [\text{cis-Z}] = k_{B(\text{cis})} [\text{cis-Vinyl}] [\text{TCNE}] \quad (10)$$

k_B ist die photometrisch meßbare Bruttokonstante (siehe Kap. D 1).

Setzt man die aus (7) und (8) resultierenden algebraischen Ausdrücke für $[\text{trans-Z}]$ und $[\text{cis-Z}]$ in (9) ein, so kommt man nach Umformen zu der Geraden-Gleichung (11).

$$k_{B \text{ trans}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \left(k_r + k_4 + k_{-3} - k_r \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 + k_r} \right) + k_r \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 + k_r} \left[k_1 \cdot k_2 + k_4 (k_{-1} + k_2 + k_{-r}) \right]}{(k_{-1} + k_2 + k_r) \left(k_r + k_4 + k_{-3} - k_r \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 + k_r} \right)} +$$

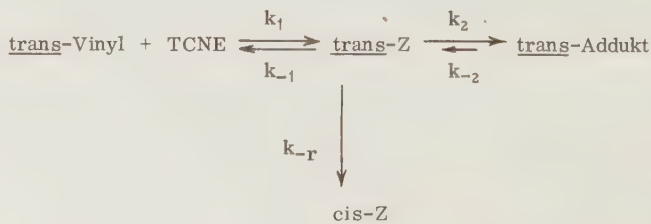
$$+ \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_4 (k_{-1} + k_2 + k_{-r})}{(k_{-1} + k_2 + k_r) \left(k_r + k_4 + k_{-3} - k_r \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2 + k_r} \right)} \cdot \frac{[\text{cis-Vinyl}]}{[\text{trans-Vinyl}]} \quad (11)$$

Die beiden ersten Glieder der rechten Seite (Achsenabschnitt und Steigung) enthalten die acht im Reaktionsschema auftretenden Geschwindigkeitskonstanten, sind also konstante Größen. Leider findet sich in (11) noch die unbekannte Konzentration des während der Reaktion isomerisierten Vinyläthers [cis-Vinyl]. Diese Konzentration ist aber unter Kinetikbedingungen ($[\text{trans-Vinyl}] : [\text{TCNE}] \geq 10 : 1$, vgl. Kap. D 1) immer klein; es ergibt sich damit nur eine geringe Abhängigkeit der Bruttokonstanten k_B von der eingesetzten trans-Vinyläther-Konzentration (siehe Kap. J 21). In erster Näherung hat der zweite Term, der das Verhältnis cis : trans-Vinyläther enthält, den Wert null.

Der in Kap. D 5 behandelte Polaritätseffekt (starker Einfluß von Polaritätsänderungen des Reaktionsmediums auf k_B) beeinflusst die Bruttokonstante so stark, daß sich der zweite Term der Gl. (11) experimentell nicht nachweisen läßt.

g) Rechnung mit Hilfe eines Computerprogramms

McLAUGHIN und ROZETT⁵¹ arbeiteten ein Computerprogramm aus, das die Umsatzkurven in komplexen Gleichgewichtssystemen berechnet, wobei die Anfangskonzentrationen und die Geschwindigkeitskonstanten aller Komponenten eingegeben werden müssen. Da das Programm leider nur bis zu vier Komponenten zuläßt, muß zuerst unser Reaktionsschema von S. 38 um zwei Komponenten reduziert werden; dies geschieht durch Streichen von k_4 , k_{-4} , k_3 und k_{-3} .



Das entstehende reduzierte System gibt das cis:trans-Adduktverhältnis ausgehend von trans-Enoläther richtig wieder, falls TCNE-Überschuß vorliegt und k_T wie früher (Verbot der Doppelrotation) vernachlässigt wird. Es gilt unter diesen Bedingungen:

$$[\text{cis-Zwitterion}] = [\text{cis-Cycloaddukt}]$$

Als verbleibende Geschwindigkeitskonstanten wählte man für die Berechnung des Systems Äthyl-trans-1-butenyläther + TCNE in Acetonitril:

$k_1 = 1.0$ ermittelt aus der photometrisch gemessenen Bruttokonstante
(l/Mol · Sek) $k_{B(\text{trans})}$ von Äthyl-trans-1-butenyläther in Acetonitril (vgl. D 1)
und den Näherungsgleichungen (3) und (12)

$$k_{B(\text{trans})} \approx \frac{k_1 \cdot k_2}{k_2 + k_{-1}} \quad (12)$$

$k_{-2} = 2.8 \cdot 10^{-6}$ den Addukt-Isomerisierungsversuchen in Acetonitril entnommen
(Sek⁻¹) (Tab. 10)

$k_2 = 5.1$ willkürliche Annahme: $k_2 = 5 k_1$, da k_1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (siehe Abb. 15)
(Sek⁻¹)

$k_{-1} = 5.1$ aus (3)
(Sek⁻¹)

$k_{-T} = 1.0$ aus (2)
(Sek⁻¹)

Die errechneten Umsatzkurven zeigt Abb. 12. Man erkennt, daß [trans-Zwitterion] bereits nach sehr kurzer Zeit ein Maximum durchläuft und dann beständig abnimmt, während [trans-Addukt] schnell ansteigt. Das Verhältnis der Endwerte trans-Addukt : cis-Addukt beträgt 83 : 17 (84 : 16 in Tab. 9).

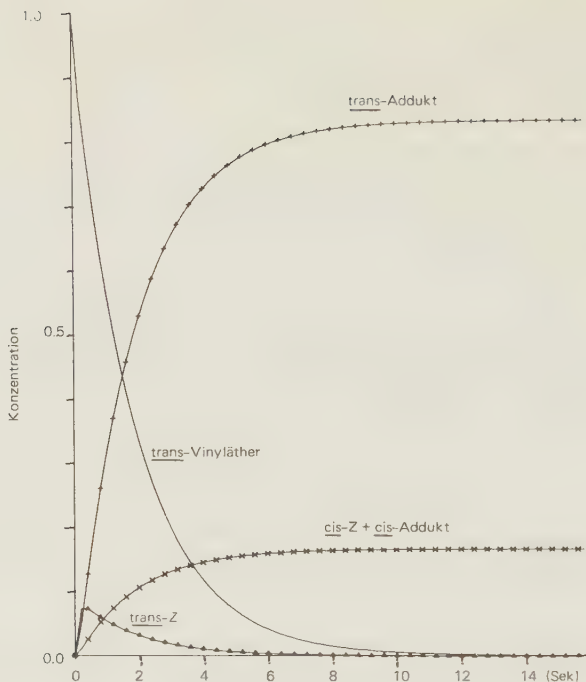


Abb. 12 Errechnete Umsatzkurven der Cycloaddition von TCNE an Äthyl-trans-1-butenyläther in Acetonitril bei 20°

D. Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante

1. Photometrische Methode

Um die Cycloadditionen kinetisch zu verfolgen, bediente man sich der photometrischen indirekten Bestimmung der TCNE-Konzentration an Hand der farbigen EDA-Komplexe. Da die Addukte farblos sind, und die Umsetzungen nur in seltenen Fällen von Verfärbungen durch Nebenreaktionen begleitet waren, brachte die Messung der Farbabnahme mittels eines lichtelektrischen Photometers (ELKO II, Zeiss) gut reproduzierbare Ergebnisse.

Die zweistufigen Cycloadditionen sollten der 2. Reaktionsordnung folgen, falls der erste Schritt, die Bildung des Zwitterions aus den Ausgangskomponenten, geschwindigkeits-

bestimmend ist. Lediglich in dem unwahrscheinlichen Fall, daß die Zwischenstufe in rascher und irreversibler Reaktion entsteht, würde der Enoläther mit nullter Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen.

Verwendete man mindestens 10 Äquivalente Enoläther, dann erhielt man streng lineare Abhängigkeiten der Extinktionen von der TCNE-Konzentration (LAMBERT-BEERSches Gesetz) und die Auswertung der Messungen war nach pseudoerster Ordnung möglich. Division der Pseudokonstanten 1. Ordnung, $k_{1\varphi}$, durch die Enoläther-Konzentration lieferte die Additionskonstante k_2 der bimolekularen Reaktion. Es sei darauf hingewiesen, daß dieser k_2 -Wert eine Bruttokonstante (k_B) ist, die im Fall der Reaktion cis, trans-isomerer β -Alkyl-vinyläther eine Funktion aller zehn Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsschemas von S. 38 ist.

Die Überschußkonzentration des Enoläthers beeinflusst die Natur und damit auch die Polarität des Solvens. Um vergleichbare Werte zu erhalten, empfiehlt es sich daher, möglichst im gleichen Konzentrationsbereich des Enoläthers zu messen.

2. Die Rolle des EDA-Komplexes

Die Frage, ob der EDA-Komplex aus TCNE und Enoläther die für die Cycloaddition nötige räumliche Anordnung der Partner einleitet oder ob seine Bildung auf einem Seitenpfad liegt, mag dahingestellt sein. Es handelt sich um ein rasch eingestelltes Gleichgewicht, das energetisch für die Hauptreaktion unbedeutend ist. Wie bereits in Kap. B 2 erwähnt, ermöglicht die kinetische Verfolgung der TCNE-Enoläther-Cycloaddition keine Entscheidung dieser Frage, da sowohl für EDA-Komplex als Zwischenstufe als auch für EDA-Komplex im Nebenschluß die gleiche Geschwindigkeitsgleichung gilt:

$$d [\text{Addukt}]/dt = k_2 \cdot [\text{TCNE}] [\text{Enoläther}].$$

ANDREWS und KEEFER⁵² interpretierten ihre kinetischen Untersuchungen der DIELS-ALDER-Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Anthracen dahingehend, daß die Verringerung der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung mit steigender Dienophil-Konzentration quantitativ aus der Abnahme des Konzentrationsverhältnisses

$$[\text{freies Dien}]/[\text{im EDA-Komplex vorliegendes Dien}]$$

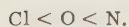
abgeleitet werden kann. Die amerikanischen Autoren können nicht zwischen einer Cycloaddition innerhalb des EDA-Komplexes und einer Reaktion der dissoziierten Komponenten unterscheiden, glauben aber, eine Reaktion eines Moleküls EDA-Komplex mit einer der dissoziierten Komponenten ausschließen zu können.

Uns erscheint die Interpretation von ANDREWS und KEEFER nicht zwingend. Die beobachtete Abnahme der Bruttokonstante bei Erhöhung der Dienophil-Konzentration ist gering; die genannten Autoren haben gleichzeitig eine im Verhältnis größere Abhängigkeit der Bruttokonstanten von der Polarität des Lösungsmittels festgestellt. Wir neigen daher dazu, den geschilderten Effekt auf die Veränderung der Solvenspolarität durch die steigende Konzentration des Dienophils zurückzuführen (vgl. Kap. D 5).

Die EDA-Komplexe selbst - auch die intensiv gefärbten - erwiesen sich als stark dissoziiert. Der Versuch einer Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nach BENESI-HILDEBRAND ⁵³ am Beispiel des rotvioletteten TCNE-Dioxen-Komplexes in Äthylacetat schlug fehl, da man beim Auftragen der Extinktion gegen steigende Enoläther-Konzentrationen nie den linearen Bereich verläßt. Die Komplexbildungskonstante K ist also so klein, daß selbst in reinem Enoläther das meiste TCNE noch dissoziiert vorliegt.

Die EDA-Komplexe aus TCNE und elektronenreichen Aromaten sind stabiler, wie Messungen der Gleichgewichtskonstanten K der Komplexe des TCNE mit p-Methoxy-styrol, Anisol, Naphthalin und Durol (WILEY ⁵⁴) sowie TCNE + p-substituierte Styrole (KRAMER ⁵⁵) in verschiedenen Lösungsmitteln beweisen. Allerdings wurden für diese Messungen häufig so hohe Konzentrationen am Elektronendonator verwendet, daß die Gesetze der idealen Lösung nicht mehr gelten.

Viele Lösungsmittel, die Heteroatome mit freien Elektronenpaaren im Molekül aufweisen, vermögen in geringem Maß EDA-Komplexe mit TCNE zu bilden ^{54,56}. Man diskutiert eine Zunahme der Stabilität mit steigender Nucleophilie der Heteroatome:



Man beobachtet ferner eine positive Solvatochromie der EDA-Komplexe des TCNE mit Enoläthern in Lösungsmitteln ohne nucleophile O- und N-Atome (siehe Kap. J 1), entsprechend einer stärkeren, durch Solvation hervorgerufenen, energetischen Absenkung des polareren angeregten Zustandes mit steigender Solvenspolarität (vgl. auch ⁵⁷).

3. Geschwindigkeitskonstante und Lösungsmittelpolarität

Als wichtigste theoretisch begründete Polaritätsparameter eines Lösungsmittels definiert man dessen Dielektrizitätskonstante ϵ und Dipolmoment μ . Versuchen, diese Größen mit der Lösungsmittelabhängigkeit von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zu korrelieren, war nur geringer Erfolg beschieden ⁵⁸. Man gründete daher empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität auf kinetische oder Lichtabsorptions-

Phänomene. Die größte Polaritätsreihe der Lösungsmittel bietet die von DIMROTH und REICHARDT ⁵⁹ angegebene E_T -Skala, die sich auf die negativen Solvatochromie-Erscheinungen von Pyridinium-N-phenol-betainen gründet: die E_T -Werte (π - π^* -Übergänge in kcal/Mol) erstrecken sich von 30 (ganz unpolares Solvens) bis über 50 (stark polares Solvens).

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen von vier Enoläther-Additionen an TCNE in 10 verschiedenen Solventien sind in Tab. 12 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche lag bei 2-6%; nur bei den sehr langsamen Cycloadditionen des Anethols und 2.3-Dihydro-4H-pyrans in Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff mußte ein Fehler von 10-20% in Kauf genommen werden.

Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Additionskonstante ist sehr groß. So reagiert Anethol mit TCNE im polaren Acetonitril 29 000mal rascher als im unpolaren Cyclohexan, während 2.3-Dihydro-4H-pyran in Acetonitril 17 000mal rascher addiert als im wenig polaren Tetrachlorkohlenstoff. WILEY untersuchte die Cycloaddition von TCNE an p-Methoxy-styrol in mehreren Lösungsmitteln und fand als Verhältnis $k_2(\text{Acetonitril})/k_2(\text{Cyclohexan})$ gar den Wert 63 000 ⁵⁴.

Dieser große Lösungsmittelleffekt bedeutet ein starkes Anwachsen der Ladungstrennung während des Aktivierungsprozesses, was mit der Ausbildung einer zwitterionischen Zwischenstufe in Einklang stehen würde. Auf Grund der endergonischen Bildung dieser Zwitterionen ist in den dazugehörigen Übergangszuständen die Ladungstrennung schon relativ weit fortgeschritten (HAMMOND-Prinzip ⁶⁰).

Die beiden weiteren gemessenen Enoläther, 1-Äthoxy-isobuten und n-Butyl-vinyläther, weisen eine etwas geringere Abhängigkeit der Additionskonstanten vom Lösungsmittel auf: $k_2(\text{CH}_3\text{CN}) / k_2(\text{C}_6\text{H}_{12})$ wurde hier zu 10 800 bzw. 2600 gefunden. Die Tab. 13 bietet einige Vergleichswerte von Solvensabhängigkeiten. Die letzten drei Werte beziehen sich auf hochpolare Übergangszustände.

Im Rahmen des Mechanismus mit zwitterionischer Zwischenstufe legen diese Daten nahe, daß der erste Reaktionsschritt, nämlich die Bildung des Zwitterions aus Komponenten ohne Formalladungen, geschwindigkeitsbestimmend ist. Andernfalls sollte eine negative oder nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante auftreten.

Tabelle 12 Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Additionskonstanten von Anethol, 1-Äthoxyisobuten, 2,3-Dihydro-4H-pyran und n-Butyl-vinyläther ($k_2 = [L/Mol \cdot Sek.]$)

Lösungsmittel	E _T	<chem>CCOC1=CC=CC=C1C(=O)C</chem> $10^5 \cdot k_2$ $k_{rel.}$	 $10^5 \cdot k_2$ $k_{rel.}$	<chem>CCOC(=C)C</chem> $10^3 \cdot k_2$ $k_{rel.}$	<chem>C=CC(=O)OCC</chem> $10^3 \cdot k_2$ $k_{rel.}$
		T = 25°	T = 25°	T = 25°	T = 20°
Cyclohexan	31.2	0,19		0,058	0,092
CCl ₄	32.5	0,73	0,041		
Diäthyläther	34.6	5,62		0,22	
THF	37.4	36,7		0,47	
Äthylacetat	38.1	49,7		6,39	
Chloroform	39.1	637		14,8	
Methylenchlorid	41.1	2470		14,6	
Aceton	42.2	695		59,8	
Benzonitril	42.0	1730		120	
Acetonitril	46.0	5530		284	
			124	629	
			698	10800	
			17000		
R _E = $\Delta \log k_2 / \Delta E_T$		0,33	0,31	0,30	0,28

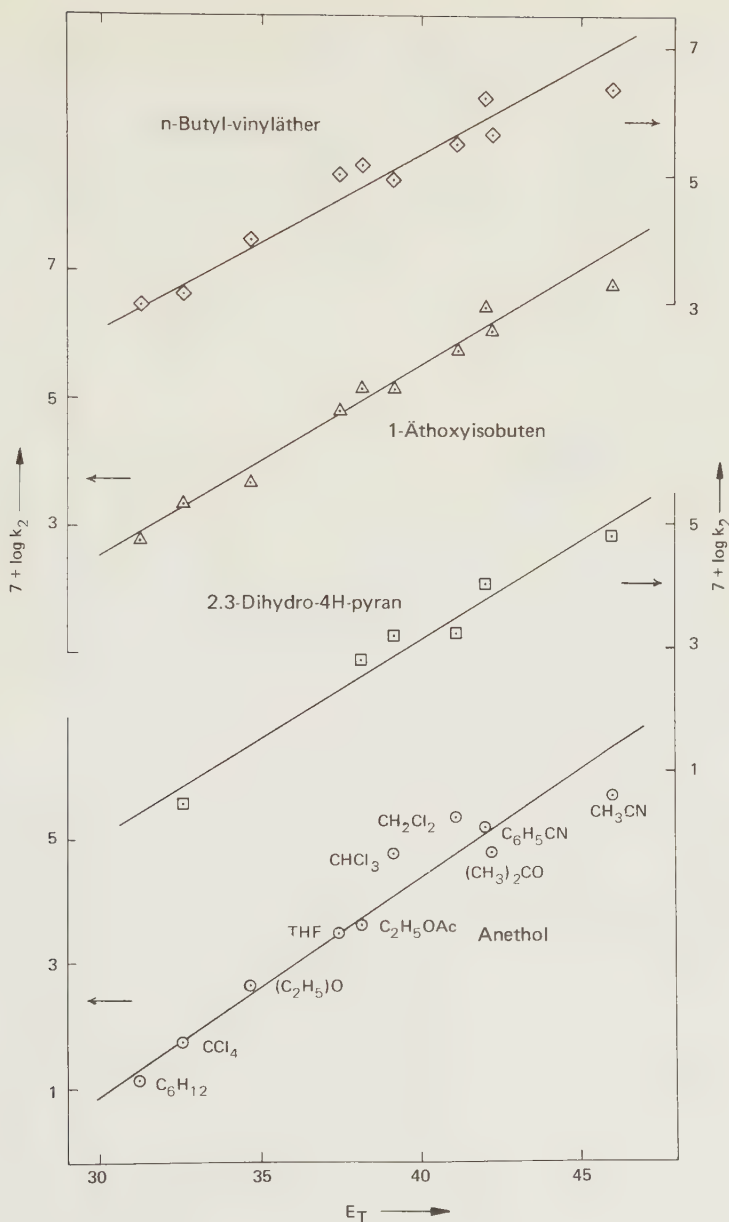


Abb. 13 Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstanten der Cycloadditionen von TCNE an Anethol, 2,3-Dihydro-4H-pyran, 1-Äthoxyisobuten und n-Butyl-vinyläther bei 25° (20°)

Tabelle 13 Lösungsmiteleinfluß auf die Additionskonstanten
einiger Vergleichsreaktionen

Reaktion	Lit.	$\frac{k_2 (\text{CH}_3\text{CN})}{k_2 (\text{C}_6\text{H}_{12})}$	$\frac{k_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})}{k_2 (\text{C}_6\text{H}_{12})}$
DIELS-ALDER Reaktionen	17, 61	≈ 10	
1,3-Dipolare Cycloadditionen	61	$1/5-2$	
Diphenylketen + 2,3-Dihydro-4H-pyran	41	48	25
Diphenylketen + n-Butyl-vinyläther	41	160	63
Piperidin + Propiolsäureester	62	850	
Triäthylamin + Äthyljodid	63		1120
Tripopylamin + Methyljodid	64	6800	5600

Die Korrelationen der $\log k_2$ -Werte mit den E_T -Parametern erbringen lineare Beziehungen (Abb. 13); die Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden liegen im Rahmen der bei solchen empirischen Energie-Korrelationen auftretenden Diskrepanzen.

Die Empfindlichkeit der Additionskonstante R_E gegenüber der Änderung des Polaritätsparameters E_T sei definiert:

$$R_E = \Delta \log k_2 / \Delta E_T$$

Aus Tab. 12 ersieht man die Abnahme dieser R_E -Werte von Anethol über 2,3-Dihydro-4H-pyran und 1-Äthoxy-isobuten zu n-Butyl-vinyläther.

Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der TCNE-Cycloaddition die Bildung des Zwitterions ist, dann ergibt sich für den Solvenseinfluß die Abb. 14. Diese verallgemeinert das für Acetonitril nachgewiesene Phänomen, daß die Zwischenstufe von gleich hohen Wällen für Dissoziation und Cyclisierung eingerahmt ist.

Der Übergangszustand der Zwitterion-Bildung profitiert von einer größeren Solvationsenergie bei Erhöhung der Solvenspolarität als die Reaktanten; E_4-E_3 ist für die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante mit der Solvenspolarität verantwortlich. Noch stärker muß das Zwitterion selbst in polaren Lösungsmitteln durch Solvation stabilisiert sein, so daß sich die folgende Abstufung der energetischen Absenkung durch Solvation ergibt: $E_3 < E_4 < E_5$. Beide Reaktionen des Zwitterions, Dissoziation in die olefinischen Komponenten sowie Cyclisierung, sind von Verminderung der Ladungstrennung, also von Abnahme der Solvation, begleitet.

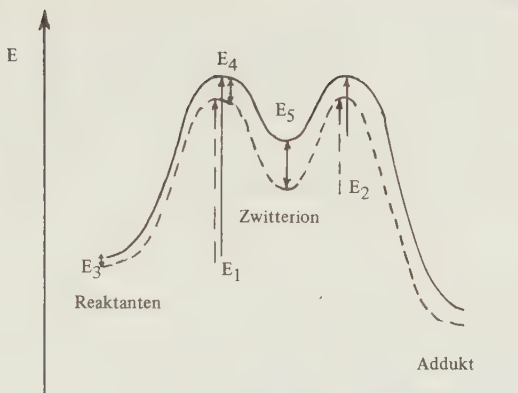


Abb. 14 Energieprofil für die Cycloaddition des TCNE an Enoläther in unpolaren ——— und polaren — — — Lösungsmitteln

4. Das Ausmaß der Ladungstrennung im Aktivierungsvorgang

Vom Formelbild eines Zwitterions, aus Komponenten ohne Formalladung entstanden, geht eine Art Suggestivwirkung aus. Die Vermutung, daß solche Prozesse mit großer Ladungstrennung verbunden seien, ist aber trügerisch. Einerseits können die Ausgangskomponenten beachtliche Dipolmomente besitzen, andererseits kann der Abstand der Ladungszentren in 1,4-Zwitterionen klein sein, wobei sich anionisches und kationisches Zentrum wechselseitig solvatisieren. Es gilt daher, die Polarität der Komponenten und des Cycloaddukts zu messen und mit dem geschätzten elektrischen Moment des Übergangszustands zu vergleichen.

a) Dipolmomente zweier Enoläther und deren Cycloaddukte

Wir haben die Dipolmomente für Anethol, 1-Äthoxy-isobuten und deren TCNE-Addukte 30 und 31 bei 25° in Benzol bestimmt. Tab. 14 bietet diese Werte, zusammen mit einigen Hilfsdaten.

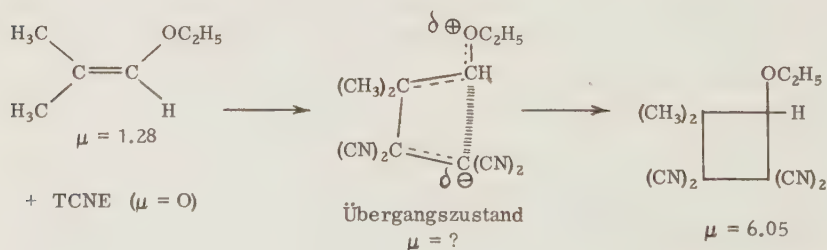
Tabelle 14 Bestimmung der Dipolmomente von Anethol, 1-Äthoxy-isobuten, 30 und 31 in Benzol bei 25°

Verbindung	$(\Delta\epsilon/\gamma)_{\infty}$	$\Delta d/\gamma$	Molpolarisation $P_{2\infty}$	Molrefraktion R_D	μ (Debye)
Anethol	4.400	0.1843	109.555	46.037	1.76
1-Äthoxy-isobuten	1.779	-0.1439	64.671	31.177	1.28
Addukt <u>30</u>	55.177	0.7619	881.665	71.515	6.30
Addukt <u>31</u>	50.333	0.4100	804.852	56.655	6.05

Bemerkenswert sind die ungewöhnlich hohen Dipolmomente der beiden Cycloaddukte, verursacht durch vier Cyan-Gruppen auf einer Seite des Cyclobutan-Ringes. Demgegenüber handelt es sich bei den Enoläthern um weniger polare Verbindungen; TCNE weist als symmetrisches Molekül kein Dipolmoment auf. Anethol hat ein größeres Dipolmoment als 1-Äthoxy-isobuten; in den Cycloaddukten ist der Unterschied etwas vermindert.

b) Das Dipolmoment des Übergangszustandes

Als Gedankenexperiment sei eine konzertierte, einstufige Cycloaddition des TCNE an Enoläther betrachtet. Selbst der ideal synchrone Prozeß, in dessen Übergangszustand beide neuen σ -Bindungen prozentual gleich entwickelt sind, läßt eine stark positive Abhängigkeit von der Solvenspolarität erwarten, da der kontinuierliche Übergang der Komponenten in das Addukt von beträchtlicher Erhöhung des elektrischen Moments begleitet ist. Rechnet man jetzt noch mit einem Übergangszustand des Typs 44 (S. 45) mit Partialladungen, dann vermöchte diese kräftige Erhöhung der Ladungstrennung im Aktivierungsprozeß wohl die gefundene Zunahme der Additionskonstante mit der Lösungsmittelpolarität zu rechtfertigen.



Es ist nicht sicher, ob die Solvensabhängigkeit den vorstehend skizzierten Weg von dem Mechanismus über die zwitterionische Zwischenstufe zu unterscheiden gestattet. Die Bildung des Zwitterions ist sicherlich endotherm, d.h. der Übergangszustand wird dem Zwitterion schon nahestehen (Abb. 14). Demgegenüber ist die gesamte Cycloaddition exotherm; der Übergangszustand des einstufigen Prozesses sollte den Ausgangskomponenten etwas näher stehen als dem Produkt. Man darf daraus für die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des Zwitterions doch wohl eine größere Ladungstrennung herleiten als für den konzertierten Prozeß.

Besteht nun eine quantitative Beziehung zwischen dem Ausmaß der Ladungstrennung im Aktivierungsprozeß und dem R_E -Wert, also der Empfindlichkeit des $\log k$ gegenüber Änderung im E_T ? Der Lösungsmiteleinfluß auf die Additionskonstante wird bedingt durch die Änderung der freien Solvatationsenergie während des Aktivierungsvorgangs.

Die Literatur ⁵⁸ bietet fast nichts über die quantitative Seite dieses Zusammenhangs. Wir müssen auf ein recht altes Modell zurückgreifen.

KIRKWOOD zeigte 1934, daß die Einführung eines kugelförmigen Dipolmoleküls mit dem Radius r vom Vakuum in ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ einer freien Energieänderung von

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) (1 + b) + \Phi \quad (13)$$

entspricht. Φ bedeutet die Summe aller nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen ⁶⁸.

LAIDLER und EYRING stellten 1940 den Zusammenhang dieses einfachen elektrostatischen Modells mit der Geschwindigkeitskonstanten k her. Auf der Grundlage der EYRING-Gleichung ⁶⁹

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

gilt

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B \cdot T} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) (1 + b) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} \right) + \frac{\Phi_A + \Phi_B - \Phi_\ddagger}{k_B \cdot T} \quad (14)$$

Gleichung (14) ⁷⁰ beschreibt k für die Reaktion von zwei dipolaren Molekülen A und B als Funktion der Solvenspolarität, ausgedrückt durch die Funktion $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$; k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante im Vakuum ($\epsilon = 1$). Der Korrekturfaktor b , eine komplizierte Funktion von ϵ , hängt von der Lage und Orientierung des Dipolmoments im Kugelmolekül ab. B verschwindet, wenn sich der "Punkt-Dipol" genau im Mittelpunkt der Molekülkugel befindet. In unserem Fall wurde $b = 0.3$ geschätzt ⁷⁰. Das letzte Glied, das die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt, kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Neben den μ -Werten der Reaktanten A und B enthält Gl. (14) auch das gesuchte Dipolmoment $\mu^\ddagger$ des Übergangszustandes. Da alle anderen Größen experimentell bestimmbar bzw. näherungsweise ermittelt werden können, läßt sich Gl. (14) zur Berechnung von $\mu^\ddagger$ verwenden.

Die Molekülvolumina r^3 erhielt man durch Addition der von BILTZ auf den absol. Nullpunkt extrapolierten Atomvolumina ⁷¹. Das Molekülvolumen des Übergangszustandes $r_\ddagger^3$ setzte man gleich der Summe der Reaktanten-Volumina, vermindert um die Doppelbindungsinkremente.

In die kinetische Studie der TCNE-Cycloadditionen wurden protische Lösungsmittel nicht mit einbezogen. Vielleicht ist das der Grund, warum die Korrelation von $\log k_2$ gegen $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ bei allen vier untersuchten Enoläthern der Tab. 12 noch einigermaßen gute Gerade ergeben (Abb. 15). Die Geschwindigkeitskonstanten des Anethols liefern bei der Auftragung gegen die ϵ -Funktion zwei parallele Geraden, eine für Cyclohexan und die Chlorkohlenwasserstoffe, die zweite für O- und N-haltige Solventien (Abb. 15); die allein wichtige Steigung der Geraden ist gleich. Im System n-Butyl-vinyläther + TCNE fügen sich die $\log k_2$ überraschend gut einer Geraden. Bei den beiden restlichen Systemen 1-Äthoxy-isobuten und 2,3-Dihydro-4H-pyran + TCNE streuen die Meßpunkte ebenfalls leidlich um eine Gerade. Wie oben sei mit

$$R = \Delta \log k_2 / \Delta \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

die Empfindlichkeit des reagierenden Systems gegenüber Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Solvens definiert.

Die Berechnung nach Gl. (14) ergibt für die Übergangszustände unserer vier Modelle die in Tab. 15 angeführten Dipolmomente $\mu^\ddagger$ von 16,7 - 23,5 D. Wie zu erwarten, nimmt die Polarität der Aktivierungskomplexe mit den experimentellen R_E -Werten zu.

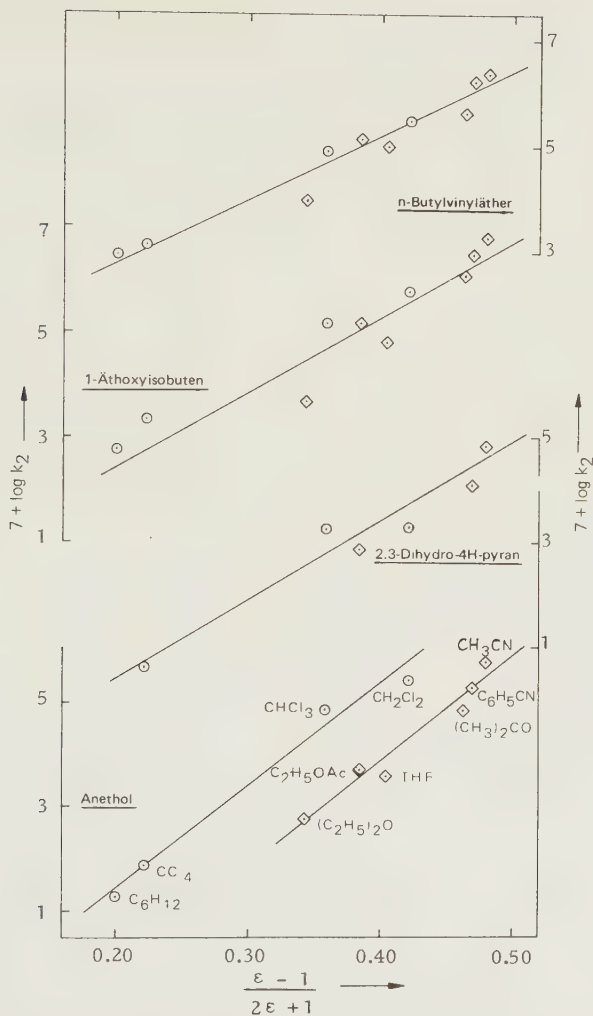
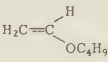
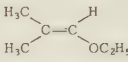
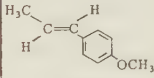


Abb. 15 Beziehung der Additionskonstanten ($\log k_2$) der Systeme TCNE + Anethol, TCNE + 2,3-Dihydro-4H-pyran, TCNE + 1-Äthoxyisobuten und TCNE + n-Butylvinyläther zur Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels

Tabelle 15 Dipolmomente der Übergangszustände und Zwitterionen für Cycloadditionen des TCNE an vier Enoläther

				
$R_E = \Delta \log k_2 / \Delta E_T$	0.28	0.30	0.31	0.33
$R = \Delta \log k_2 / \Delta \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	11.8	13.2	14.8	19.6
μ Enoläther (D)	1.25	1.28	1.33	1.76
Molvol. Enoläther (ccm)	96.0	99.6	69.4	127.6
Molvol. TCNE (ccm)	106.8	106.8	106.8	106.8
Molvol. Übergangszustand (ccm)	196.8	200.4	170.2	228.4
$\mu^\ddagger$ -Übergangszustand (D)	16.7	18.0	17.6	23.5
Ladungsabstand im Zwitterion (Å)	3.0	3.0	3.5	4.0
Ladungsmoment Zwitterion (D)	14	14	17	19
$\mu_{\text{ber.}}$ Zwitterion (D)	18	18	19	21

Welche Dipolmomente erwartet man für die zwitterionischen Zwischenstufen? Wenn man annimmt, daß die Zwitterionen im Zustand der geringsten Coulomb-Energie, d.h. in der Konformation mit dem kleinsten Abstand zwischen den Ladungszentren, gebildet werden, dann kann man mit Hilfe von DREIDING-Modellen diese Abstände abschätzen. Man lokalisiert dabei die volle positive Ladung auf dem Oxonium-Sauerstoff und die negative Ladung auf den beiden Nitril-N-Atomen; das negative Ladungszentrum wird auf der Mitte der Verbindungslinie der beiden Nitrilstickstoff-Atome angenommen. Auf diese Weise kommt man unter ausschließlicher Berücksichtigung der vollen Ladungstrennung zu den in Tab. 15 als "Ladungsmomente" der Zwitterionen aufgenommenen Größen (14–19 D). Man kann dieses grobe Modell noch dadurch verfeinern, daß man die Partialmomente der Cyan- und Alkoxygruppen sowie das "Lone-pair-Moment" am Sauerstoff nach den Gesetzen der Vektoraddition ⁷² zusammenfaßt und zu dem jeweiligen "Ladungsmoment" vektoriell addiert.

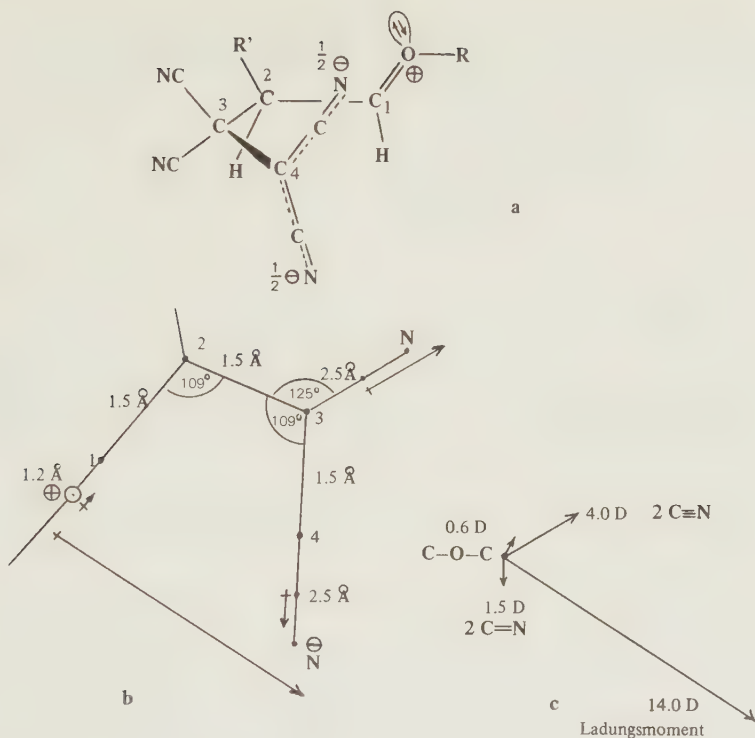


Abb. 16 Vektoren der Partialmomente in den Zwitterionen aus TCNE und n-Butylvinyläther bzw. 1-Äthoxy-isobuten

In der Abb. 16 b liegen die C-Atome 1-4 sowie der Oxonium-Sauerstoff des Zwitterions in der Papierebene. Von den beiden Nitrilgruppen an C-3 weist die eine schräg nach oben, die andere schräg nach unten; in der Projektion fallen sie zu einer Linie zusammen. An C-4 sowie am C-1 wurde sp^2 -Hybridisierung angenommen; die Bindungsebene der beiden trigonalen C-Atome steht senkrecht auf der Papierebene. Jeweils 2 Bindungen fallen also in der Projektion aufeinander. Die Formel a in Abb. 16 gibt das räumliche Bild des betrachteten Zwitterions. Am Oxonium-Sauerstoff existieren 2 konfigurations-mögliche Möglichkeiten, die auf eine s-cis und eine s-trans Konformation des Enoläthers zurückgehen; mehr oder minder willkürlich sei die s-trans Anordnung angenommen.

Da bei Lokalisierung der negativen Ladungen auf die beiden N-Atome der Cyangruppen am anionischen Zentrum C=N-Bindungen entstehen, setzte man als erste Näherung die Momente von Dialkyl-azomethinen ein. Die der Rechnung zugrundeliegenden Partialmomente entnahm man der Literatur ^{72,73}:

Partialmoment	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \end{array}$	3,5 D
	>C=N-	1,4 D
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array} + \text{Lone-pair}$	1,2 D

Unter Berücksichtigung dieser Partialmomente errechnet man für den Fall der vollständigen Ladungstrennung die ebenfalls in Tab. 15 aufgenommenen Dipolmomente der Zwitterionen, die überraschenderweise mit den aus der Solvensabhängigkeit ermittelten $\mu^\ddagger$ -Werten relativ gut übereinstimmen. Man würde eigentlich etwas kleinere $\mu^\ddagger$ -Werte erwarten, da ja die Ladungstrennung im Übergangszustand der Zwitterion-Bildung noch nicht voll entwickelt ist.

Besonders der $\mu^\ddagger$ -Wert für Anethol kommt größer als erwartet heraus.

Dafür gibt es plausible Gründe:

1. Die Coulomb-Attraktion mag in Cyclohexan ($\epsilon = 2,06$) oder Benzol ($\epsilon = 2,24$) ausreichen, um eine Konformation des Zwitterions zu erzwingen, in der der Ladungsabstand gering ist. In Acetonitril ($\epsilon = 38,8$) ist diese Kraft auf 1/17 des Wertes in Cyclohexan vermindert. Jetzt werden vermutlich auch andere Konformationen mit größerem Abstand der Ladungsschwerpunkte möglich, dies umso mehr, als die Solvation auch noch eine Stabilisierung durch Ladungsverteilung zur Folge hat. Größere Ladungsabstände haben größere Dipolmomente der Zwitterionen zur Folge. Die in Tab. 15 eingesetzten Werte für $\mu_{\text{ber.}}$ sind also Minimalwerte. Da sich das berechnete $\mu^\ddagger$ auf die volle Spanne der Solvenspolarität bezieht, muß man folglich für das Dipolmoment des Zwitterions mit einem höheren als dem Minimalwert rechnen.
2. Die k_2 -Werte sind nicht die Bildungskonstanten des Zwitterions, sondern enthalten noch den Partitionskoeffizienten für Cyclisierung und Rückspaltung des Zwitterions.
3. Schließlich darf nicht vergessen werden, daß das KIRKWOOD-EYRING-Konzept viele Vereinfachungen und Vernachlässigungen enthält und sich auf ein recht primitives Modell gründet.

Es soll daher bei der bescheidenen Feststellung bleiben, daß die Resultate der Bildung eines Zwitterions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht widersprechen.

5. Reaktionsordnung

Die TCNE-Cycloadditionen an Enoläther sind Reaktionen 2. Ordnung. Unter den gewählten Bedingungen mit mindestens 10 Äquivalenten Enoläther folgte die Konzentrationsabnahme der farbigen EDA-Komplexe bis zu 80% Umsatz und mehr dem Gesetz der 1. Ordnung. Wie verhalten sich nun die Additionskonstanten bei erheblicher Variation der Enoläther-Konzentrationen, wobei sich ja auch die Solvenspolarität ändert? Ohne diese Änderung des Mediums sollten die $k_{1\psi}$ -Werte streng proportional der Enoläther-Konzentration, d.h. die Bruttokonstanten k_2 wirkliche "Konstanten" (unabhängig von der Enoläther-Konzentration) sein.

Eine Versuchsreihe der TCNE-Addition an 2.3-Dihydro-4H-pyran bei konstanter TCNE- und variabler Dihydropyran-Konzentration X_0 in Äthylacetat bei 25° ergab, daß die Additionskonstanten mit zunehmender Enoläther-Konzentration abnehmen (Tab. 16): Erhöhung von X_0 auf das fünffache verursacht eine 30proz. Abnahme des k_2 -Wertes!

Trägt man $k_{1\psi}$ gegen die korrigierte (vgl. Kap. J 1 b) Dihydropyran-Konzentration X auf, resultiert eine sich abflachende Kurve.

Tabelle 16 Cycloadditionen von TCNE an 2.3-Dihydro-4H-pyran in Äthylacetat bei 25°

TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Vol % des Mediums an X	Messung bis % Umsatz	$k_{1\psi} \cdot 10^5$ (Sek ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^5$ (l/Mol · Sek)
50,00	499	4.6	74	3.66	7.71
"	950	8.7	75	6.82	7.37
"	1308	12	84	8.95	6.98
"	2079	19	83	12.2	5.92
"	2497	23	72	13.8	5.57

In obiger Versuchsreihe stieg die Enoläther-Konzentration im Medium auf über 20 Vol-% an. Von den Dipolmomenten her gesehen, ist Dihydropyran ($\mu = 1.33$ D) merklich weniger polar als Äthylacetat ($\mu = 1.85$ D); der E_T -Wert des Dihydropyrans ist nicht bekannt. Die Verringerung der Solvenspolarität mit zunehmender Enoläther-Konzentration führt angesichts der hohen R_E -Werte der TCNE-Cycloadditionen zur Abnahme des k_2 -Wertes. Einen ähnlichen Einfluß der Konzentration auf die Bruttokonstante fanden auch WILEY ⁵⁴ (TCNE + p-Methoxy-styrol in Äthylacetat, Acetonitril, Benzol usw.)

und KRAMER⁵⁵ (TCNE + p-substituierte Styrole in o-Dichlorbenzol). Je größer der Polaritätsunterschied zwischen Enoläther und Solvens ist - Verwendung ganz unpolarer oder extrem polarer Solventien -, desto stärker macht sich die Änderung des Mediums durch steigende Enoläther-Konzentration im Geschwindigkeitsablauf bemerkbar. Eine Korrelation von $\log k_2$ mit den E_T -Werten solcher Enoläther-Solvens-Gemische wäre lohnend. Um vergleichbare kinetische Ergebnisse, etwa bei struktureller Variation des Enoläthers, zu erhalten, müssen die Messungen in einem möglichst engen Konzentrationsbereich ausgeführt werden.

6. Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivierungsparameter

Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS oder EYRING dienen in der Literatur bisweilen als mechanistisches Kriterium. Bei der synchronen Cycloaddition stellt die gleichzeitige Schließung beider σ -Bindungen hohe Ansprüche an die räumliche Orientierung beider Komponenten; Translations- und Rotations-Freiheitsgrade werden dabei weitgehend "eingefroren". Eine hohe Orientierung im Übergangszustand bedingt eine stark negative Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$. Bei zweistufigen Cycloadditionen sollten dagegen mehr Freiheitsgrade im Aktivierungskomplex erhalten bleiben, was geringere negative $\Delta S^\ddagger$ -Werte erwarten läßt.

Die TCNE-Additionen an drei Enoläther wurden bei Temperaturen zwischen 15° und 50° gemessen; Die Tabellen auf den Seiten 121-126 des Versuchsteils enthalten Konzentrationen, Temperaturen und Geschwindigkeitskonstanten. Die gefundenen Aktivierungsgrößen werden in Tab. 17 durch die Fehlergrenzen ergänzt, die mit Hilfe des Computerprogramms ARRHEY ermittelt wurden. Diesen Fehlergrenzen liegen folgende Versuchsfehler zugrunde: $\pm 2-5\%$ (für Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff $\pm 10\%$) im k_2 -Wert und $\pm 0.2^\circ$ in der Temperatur. Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte beziehen sich auf die mittlere Versuchstemperatur 30°.

Während die ARRHENIUSschen Aktivierungsenergien E_A und die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ für die Mehrzahl der Lösungsmittel auffallend klein sind, bewegen sich die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ in einem außergewöhnlich hohen negativen Bereich. Die negativen $\Delta S^\ddagger$ -Werte sind noch größer als bei typischen Mehrzentrenreaktionen wie DIELS-ALDER-Reaktion oder 1.3-Dipolarer Cycloaddition (Tab. 18). Das Kriterium der Aktivierungsdaten allein ist daher nicht geeignet, zwischen ein- und zweistufiger Cycloaddition zu unterscheiden. Bei Reaktionen, deren Aktivierungsvorgang mit starker Zunahme der Solvation verbunden ist, pflegt man große negative $\Delta S^\ddagger$ -Werte mit dem

Tabelle 17 Aktivierungsparameter der TCNE-Cycloaddition an Anethol, 2,3-Dihydro-4H-pyran und n-Butylvinyläther in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	log A		E _A (kcal/Mol)		$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)		$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)		$\Delta G_{30}^\ddagger$ (kcal/Mol)	
	Anethol	n-Butyl- vinyläther	Anethol	n-Butyl- vinyläther	Anethol	n-Butyl- vinyläther	Anethol	n-Butyl- vinyläther	Anethol	n-Butyl- vinyläther
Cyclohexan	6,4	2,3	16,6	8,5	15,9	7,8	-31	-50	25,4	23,0
CCl ₄	1,5	1,8	9,1	7,5	8,4	15,0	-54	-53	24,7	22,6
THF	2,9	3,3	8,7	7,1	8,1	6,5	-47	-46	22,4	20,2
Äthylacetat	2,5	3,0	7,9	6,4	7,3	8,8	-49	-47	22,2	20,1
CHCl ₃	0,9	1,3	4,2	4,4	3,6	7,1	-57	-55	20,7	20,5
CH ₂ Cl ₂	1,5	0,5	4,2	2,6	3,6	9,2	-54	-58	19,9	19,7
Aceton	2,8	2,5	6,8	5,2	6,2	4,6	-48	-49	20,6	19,4
Benzonitril	3,3	3,3	6,9	8,5	6,3	7,9	-45	-45	20,1	21,6
Acetonitril	3,6	2,0	6,7	5,7	6,1	5,1	-44	-48	19,4	20,6
Fehlergrenze	± 0,3	± 0,4	± 0,5	± 0,7	± 0,5	± 0,7	± 2	± 2		± 2

Wegfall translatorischer und rotatorischer Freiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle zu deuten. Wenn dies zutrifft, dann sollte die Lösungsmittel-Abhängigkeit der EYRING-Parameter Aussagekraft haben.

Tabelle 18 Aktivierungsparameter für einige Mehrzentren-Cycloaditionen

Reaktion	Lit.	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)
Cyclopentadien + N-Phenyl-maleinimid in Dioxan	17	7,5	-38
Phenylazid + Norbornen in Tetrachlorkohlenstoff	74	15,0	-29
Diphenylketen + n-Butyl-vinyläther in Benzonitril	41	9,3	-40

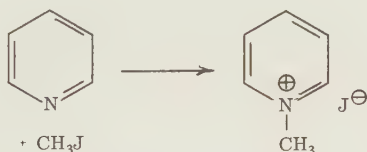
Die freien Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger$ nehmen erwartungsgemäß mit steigendem E_T -Wert des Solvens linear ab; der Aktivierungsberg des ersten Reaktionsschrittes wird mit steigender Solvation des Übergangszustandes kleiner (vgl. Abb. 14). Verläßt man die lineare freie Energie-Korrelation und bemüht sich um die Aufteilung der Aktivierungsenergie auf Enthalpie- und Entropieglied, begegnet man Schwierigkeiten. Wenn die Elektrostriktion von polaren Lösungsmittelmolekülen wie Acetonitril an die Ladungszentren des Aktivierungskomplexes einen hohen Ordnungszustand (Verschiebung von $\Delta S^\ddagger$ nach negativen Werten) bedingt, warum haben dann die Aktivierungsentropien im schlecht solvatisierenden Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff noch höhere negative Werte?

HARTMANN, KELM und RINCK²⁰ fanden für die Methylierung von Pyridin mit Methyljodid, also eine MENSCHUTKIN-Reaktion, ebenfalls eine Abnahme der negativen Aktivierungsentropien mit steigender Solvenspolarität (Tab. 19). Die Enthalpiewerte nehmen mit wachsender Solvenspolarität ab; beide Effekte addieren sich und verursachen die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem E_T -Werten (Ausnahme: Methanol; hier wird das Sinken von $-\Delta S^\ddagger$ durch den starken Anstieg von $\Delta H^\ddagger$ überkompensiert).

Der näheren Diskussion der Daten der Tab. 17 seien einige Bedenken vorausgeschickt, die vor einer Überbewertung warnen.

1. $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ -Werte sind meist mit größeren Fehlern belastet, als die Autoren zuzugeben geneigt sind. Selbst die Reproduzierbarkeit von Geschwindigkeitskonstanten in engen Grenzen schließt systematische Fehler nicht aus, die oft schwer erkennbar sind und für die es mannigfache Ursachen geben kann.

Tabelle 19 Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivierungsparameter für die Methylierung von Pyridin mit Methyljodid ²⁰



Solvens	E_T	$k_2 \cdot 10^5$ (50°) (l/Mol · Sek)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Grad · Mol)
Tetrachlor- kohlenstoff	32.5	0,554	14,5	-37
Benzol	34.5	7,21	14,0	-34
Chlorbenzol	37.5	21,1	13,4	-33
Nitrobenzol	42.0	197	13,3	-29
Aceton	42.2	123	12,9	-31
Methanol	55.5	19,7	17,1	-22

2. Man weiß heute, daß die zahlreichen Beispiele von linearen $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$ -Beziehungen, die seit den 30iger Jahren untersuchten Kompensationseffekte, wahrscheinlich alle unzutreffend sind, weil sie sich auf eine mathematisch unerlaubte Operation gründen ⁷⁵.

3. Es sei erneut unterstrichen, daß die gemessenen k_2 -Werte sich nicht auf einen Elementarschritt beziehen, sondern jeweils eine komplexe Funktion von mehreren Geschwindigkeitskonstanten sind (Gl. (11), S. 48). Die Aktivierungsparameter sind daher nur scheinbare und können keine mechanistische Signifikanz beanspruchen.

Für das System TCNE + n-Butyl-vinyläther sind in Abb. 17 $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ derart gegen den Polaritätsparameter E_T aufgetragen, daß ansteigende Werte die Reaktion erschwe-

ren. Die fallenden Aktivierungsenthalpien werden teilkompensiert von den ansteigenden negativen Entropiewerten. Für Cyclohexan und chlorierte Methane einerseits, O- und N-haltige Solventien andererseits, findet man jeweils eine Gerade. Während der Kompensationseffekt mit Skepsis betrachtet werden muß (siehe Punkt 2 oben), verdient Aufmerksamkeit, daß die $\Delta S^\ddagger$ -Werte in Cyclohexan und den Chlormethanen stärker negativ sind als in den nucleophilen Solventien, die freie Elektronenpaare an O- und N-Atomen tragen. Ob die nucleophilen Lösungsmittel schon bei der Solvataion des TCNE teilweise eingefroren sind? Auch der Enoläther dürfte in Lösungsmitteln hohen E_T -Werts schon leidlich solvatisiert sein. Cyclohexan und chlorierte Methane erhalten wohl erst im höher polaren Übergangszustand der Zwitterion-Bildung genügend große induzierte

Momente, um 'festzufrieren' und ihre translatorischen Freiheitsgrade einzubüßen. Wenn schon im Grundzustand die Orientierung der Solvensmoleküle vorhanden ist, wird bei der weiteren Ladungstrennung im Aktivierungsprozeß zwar noch Solvationsenergie gewonnen, die sich aber nicht so sehr im Entropieglied niederschlägt.

Andererseits sollte sich die nötige Dissoziation des TCNE-Solvenskomplexes in einer Erhöhung des $\Delta H^\ddagger$ auswirken; die $\Delta H^\ddagger$ -Werte sind jedoch in O- und N-Atomhaltigen Solventien sehr niedrig.

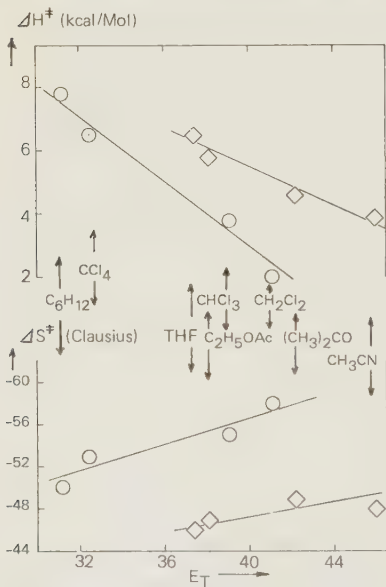


Abb. 17 Solvenseinfluß auf $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bei der Addition des TCNE an n-Butyl-vinyläther

Abb. 18 bietet in analoger Auftragung die EYRING-Parameter des Systems TCNE + Anethol. Nur die Werte der O- und N-haltigen Solventien zeigen lineare Beziehungen zu E_T und damit zu $\log k_2$. Die negativen Geradensteigungen lehren, daß hier sowohl die Verminderung des $\Delta H^\ddagger$ als auch die leicht abnehmenden negativen $\Delta S^\ddagger$ -Werte zur Beschleunigung der Reaktion im polaren Solvens beitragen. Für Cyclohexan und die

chlorierten Methane findet man einen nicht-linearen Verlauf mit Kompensationseffekt. Die größten negativen Aktivierungsentropien treten auch hier wieder bei den chlorierten Methanen auf.

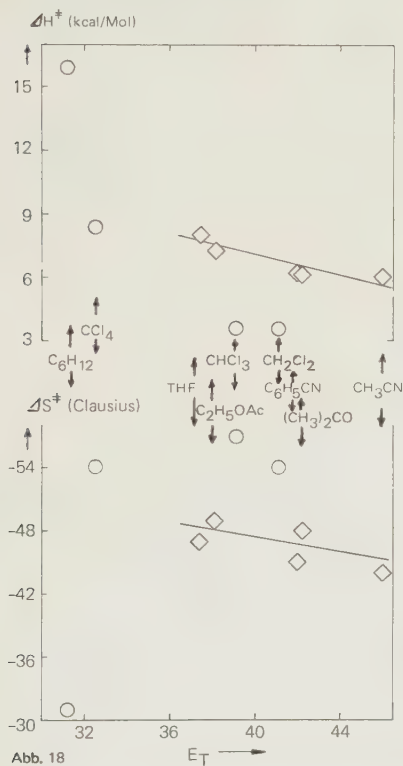


Abb. 18

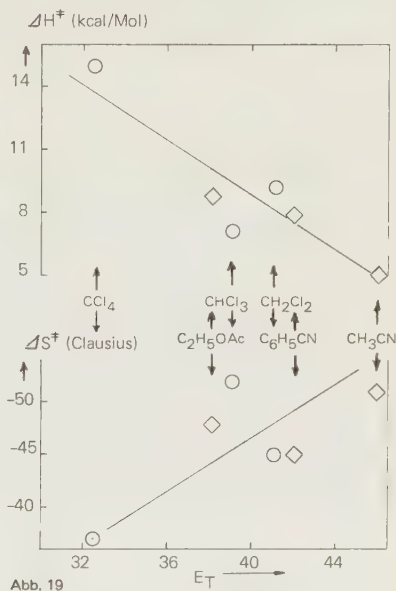


Abb. 19

Abb. 18 Solvenseinfluß auf $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bei der Addition des TCNE an Anethol

Abb. 19 Solvenseinfluß auf $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bei der Addition des TCNE an 2.3-Dihydro-4H-pyran

Die Temperaturabhängigkeit im System TCNE + 2.3-Dihydro-4H-pyran wurde nur in sechs Lösungsmitteln gemessen (Abb. 19). Hier treten weniger Regelmäßigkeiten zu-tage als bei den beiden anderen Modellsystemen.

In der Annahme, daß die besonders großen negativen Aktivierungsentropien reell sind, seien ein paar Diskussionsbemerkungen gestattet.

1. Auch die Moleküle des Cyclohexans und der chlorierten Methane unterliegen der induzierten Polarisierung und können an den Ladungszentren von Reaktanten, Übergangszustand und Produkt "anfrieren". Zwar bringt die Wechselwirkung weniger Solvationsenergie als die mit "guten" Lösungsmitteln; aber auch hier kann ein Verlust von translatorischen und Rotationsfreiheiten auftreten.

2. In den unpolaren Solventien ist eine präzise Orientierung der Cycloadditionspartner - Bildung des Zwitterions im Zustand niedrigsten Coulomb-Potentials - wichtiger als im polaren Solvens; auf S. 64 wurde dies näher ausgeführt. Dieses Phänomen würde also den Beitrag zur Ordnung in der Aktivierungskonfiguration gerade in wenig polaren Solventien erhöhen.

E. Enoläther-Struktur und Additionskonstante

1. Substituenteneinfluß auf die Enoläther-Reaktivität

Die Reaktivität der Enoläther gegenüber TCNE sollte von der Elektronendichte am β -Kohlenstoff abhängen, da die Bildung des Zwitterions durch einen nucleophilen Angriff des Enoläther- β -C-Atoms auf TCNE eingeleitet wird. Auch hier sei der Erörterung der Geschwindigkeitskonstanten der Vorbehalt vorangestellt, daß es sich nicht um die Konstante der Zwitterion-Bildung handelt, sondern im Falle einfacher Vinyläther (β -Kohlenstoff wird im Zuge der Cycloaddition nicht Chiralitätszentrum) um das System



$$k_{\text{exp}} = k_1 \frac{k_c}{k_{-1} + k_c}$$

Es ist schwer vorauszusagen, wie sich die strukturelle Variation auf die mindestens 3 beteiligten Konstanten auswirken wird. Nur die Bruttofunktion k_{exp} ist meßbar.

a) Variation des Alkoxyls

In Kap. B 1 b wurde bereits die Absenkung sowohl des Ionisationspotentials als auch der UV-Anregungsenergie ($\pi-\pi^*$ -Übergang) in der einfachen Vinyläther-Reihe mit zunehmenden +I-Effekt des Alkylrestes am Sauerstoff erwähnt ³⁵. Die in gleicher Richtung steigende Nucleophilie der Vinyläther gegenüber elektrophilen Agenzien wie dem Proton oder Dichlorcarben ³⁶ ließ sich mit der Anhebung des Vinyläther-HOMO durch die elektronenschiebenden Alkoxy-Substituenten interpretieren. Auch die Anregungsenergie der EDA-Komplexe mit TCNE verringert sich mit zunehmend elektronenlieferndem Alkoxyrest des Enoläthers (bathochrome Verschiebung: Tab. 20, vgl. auch ³⁵).

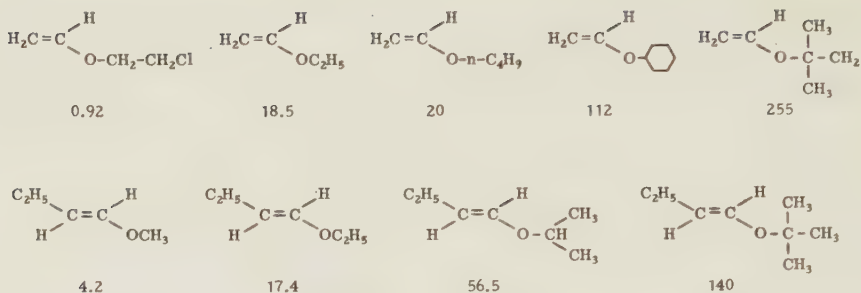
Tabelle 20 Absorptionsmaxima einiger TCNE-Enoläther-EDA-Komplexe in Cyclohexan bei 20°

Enoläther	$\lambda_{\max}$ (nm)
β -Chloräthyl-vinyläther	395
Äthyl-vinyläther	420
n-Butyl-vinyläther	424
Cyclohexyl-vinyläther	434
t-Butyl-vinyläther	436
<u>trans</u> -1-Butenyl-methyläther	464
<u>cis</u> -1-Butenyl-methyläther	480
Äthyl- <u>trans</u> -1-butenyläther	476
Äthyl- <u>cis</u> -1-butenyläther	484
<u>trans</u> -1-Butenyl-isopropyläther	476
<u>cis</u> -1-Butenyl-isopropyläther	486

Phenyl-vinyläther ($\lambda_{\max} = 464$ nm) paßt nicht in diese Reihe, da das Phenoläther-System als zusätzlicher EDA-Chromophor gegen TCNE wirkt.

Ist nun auch die Reaktivität der Enoläther gegenüber TCNE der unterschiedlichen Elektronendichte der C=C-Bindung entsprechend abgestuft? Im folgenden beziehen sich sämtliche Angaben auf $k_2 \cdot 10^3$ (l/Mol · Sek) in Äthylacetat bei 25°.

Zunächst sei die Auswirkung der Variation des Alkoxyrestes auf die Bruttokonstante demonstriert:



Die beiden Enoläther-Reihen lassen klar die Förderung der Cycloaddition durch den +M-Effekt des Alkoxyrestes erkennen. Der reaktionsfördernde Einfluß der aktivierenden Liganden geht auf ihre Befähigung zur Ladungsstabilisierung im Übergangszustand zurück. Bei Annahme einer zwitterionischen Zwischenstufe wird dieser Substituenteneinfluß sofort plausibel. Mehrzentrenadditionen können im Fall ungleich rascher Bindungsschließung auch unter Auftreten von Partialladungen verlaufen²³; der Substituenteneffekt sollte aber dort geringer sein. Die weitgehend linearen Korrelationen von $\log k_2$ mit den Ionisationspotentialen I_D ³⁵ und $\tilde{V}_{\max}$ -Werten der TCNE-EDA-Komplexe einiger Enoläther (Abb. 20 und 21) beweisen, daß die Stabilisierung der spektroskopischen Anregungszustände durch Alkoxy der Stabilisierung der Cycloadditions-Aktivierungskomplexe parallel läuft.

Analoges gilt auch für die Korrelation von $\log k/k_0$ mit den TAFTschen σ^* -Werten⁷⁶ der Enoläther-Alkyl-Reste (Abb. 22, Bezugssubstituent für k_0 = Äthyl). Das Herausfallen des Phenylvinyläthers ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) ist nicht durch den elektronenabziehenden -M-Effekt der Phenylgruppe am Sauerstoff bedingt; in den σ^* -Werten sind nur induktive Wechselwirkungen erfaßt.

KRAMER⁵⁵ studierte die Additionen des TCNE an p-substituierte Styrole in o-Dichlorbenzol als Solvens; die verwendeten Substituenten (Methoxy, Methylmercapto, Phenoxy und Cyclopropyl) waren sämtlich elektronenschiebend (negative σ^+ -Werte). Die Korrelation von $\log k_2$ mit den σ^* -Parametern der p-Substituenten erwies sich ebenfalls als linear. Der stark negative ρ -Wert unterstreicht die hohe Empfindlichkeit gegenüber polaren Substituenten.

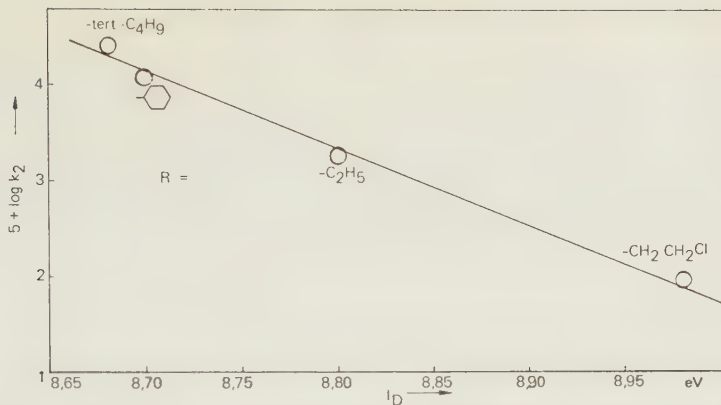


Abb. 20 Korrelation von $\log k_2$ (TCNE-Addition in Äthylacetat bei 25°) mit den Ionisationspotentialen I_D von vier einfachen Vinyläthern $H_2C=CHOR$

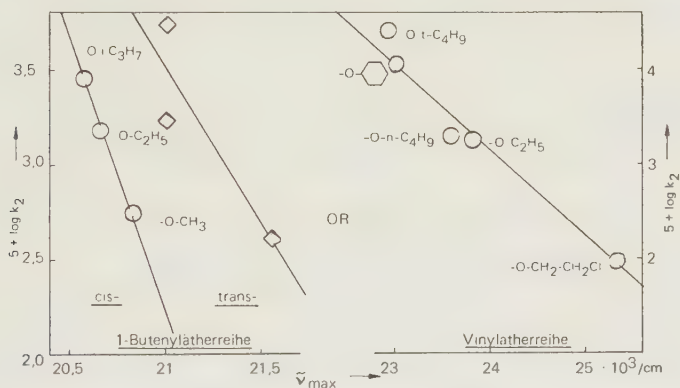


Abb. 21 Korrelation von $\log k_2$ (Äthylacetat bei 25°) mit $\tilde{\nu}_{max}$ (EDA-Komplex in Cyclohexan) einiger Enoläther

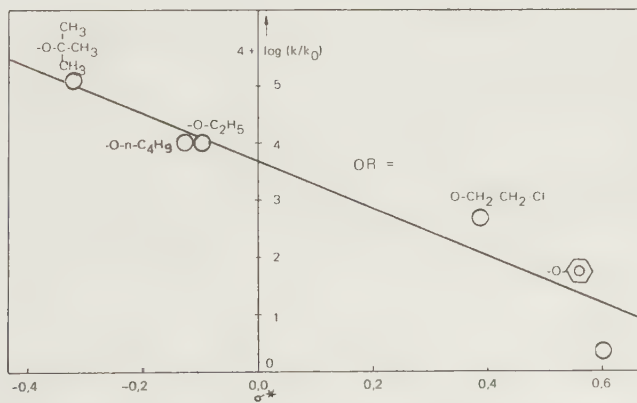
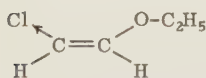


Abb. 22 Korrelation von $\log k/k_0$ (Äthylacetat bei 25°) mit den TAFTschen σ^* -Werten der Alkyl-Substituenten einfacher Vinyläther $H_2C=CHOR$

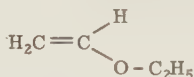
Die Sperrigkeit von Enoläther-Alkyl-Resten wirkt sich auf Cycloadditionen wenig aus, da das reagierende β -C-Atom zu weit entfernt ist. Mehrzentrenreaktionen zeigen vielfach starke Abhängigkeit von sterischen Faktoren. Dabei macht sich deren Einfluß umso mehr bemerkbar, je höher die Anforderungen an Ordnung und Orientierung im Übergangszustand sind.

b) β -Substitution

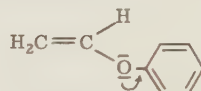
Induktives und mesomeres Abziehen von Elektronen am β -Kohlenstoff spricht außerordentlich empfindlich auf die Additionskonstante an:



0,00082



18,5

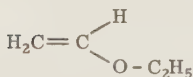


0,0043

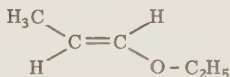
Faktor 20 000

Faktor 4 000

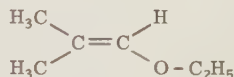
Die Einführung der ersten β -ständigen Methylgruppe vergrößert k_2 , während die zweite Methylierung eine Verminderung des k_2 -Wertes zur Folge hat:



18,5



53

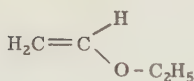


13,7

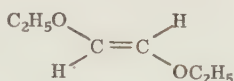
Der geschwindigkeits-erhöhende Effekt mag einer Zunahme der C=C-Elektronendichte zuzuschreiben sein, die durch die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums (hier große Empfindlichkeit) überspielt werden kann. Dies ist ein charakteristischer Unterschied zu den biradikalisch ablaufenden Cycloadditionen der Polyhalogenolefine.

BARTLETT ⁷⁷ fand bei der Addition des Tetrafluoräthylens an Äthylen und cis-2-Buten die Konkurrenzkonstante 10, d.h. die sterische Hinderung einer Methylgruppe am Reaktionszentrum (Abschirmung des Reaktionspartners) überwiegt deren radikal-stabilisierenden Einfluß.

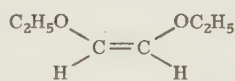
Die Gegenwart einer zweiten Alkoxygruppe in β -Stellung wirkt leicht reaktionshemmend.



18.5

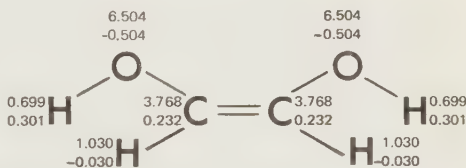
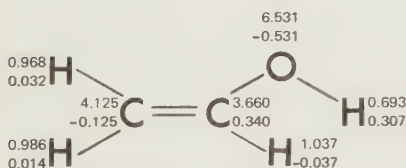


8.8



1.7

Stören sich hier die +M-Effekte zweier nucleophiler Substituenten gegenseitig? Dann sollte die Elektronendichte am β -C-Atom des Äthyl-vinyläthers schon im Grundzustand größer sein als die Elektronendichten an den beiden gleichberechtigten Zentralkohlenstoffen des 1,2-Diäthoxy-äthylens. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Elektronenverteilung von Mono- und 1,2-Dihydroxy-äthylen als Modellverbindungen mit Hilfe von SCF-Rechnungen (MINDO II-Verfahren *) berechnet. Die Standard-Bindungslängen zur Ermittlung der Molekülkoordinaten entnahm man der Literatur ⁷⁸. Die Rechnungen bestätigen für den Grundzustand des Äthyl-vinyläthers eine deutlich höhere Elektronendichte am β -Kohlenstoff bezogen auf die beiden symmetrischen C-Atome des 1,2-Diäthoxy-äthylens.



obere Zahlen: Verhältnisswerte der Atom-Elektronendichten der Valenzelektronen

untere Zahlen: Ladungsverteilung

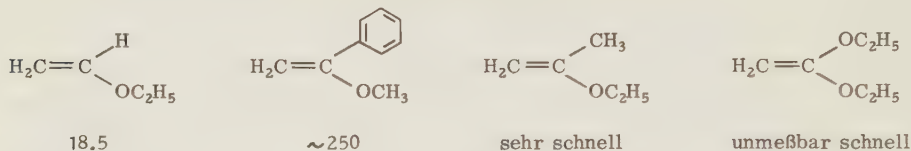
Es sei allerdings betont, daß allein die jeweiligen Übergangszustände für die unterschiedlichen Reaktivitäten verantwortlich sind. Daher wird dem Verlust der mit 5 kcal/Mol zu veranschlagenden Konjugationsenergie zwischen β -Äthoxygruppe und Doppelbindung bei der Zwitterion-Bildung des 1,2-Diäthoxy-äthylens mit TCNE die größere Bedeutung zukommen.

* Herrn Dr. G. Szeimies sei für seine Hilfe herzlich gedankt

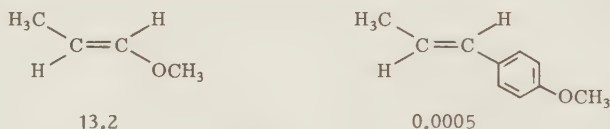
c) α -Substitution

α -Substituenten können sich an der Stabilisierung der Carbonium-Oxonium-Ladung des Zwitterions beteiligen. Die größere Förderung durch α -Methyl, verglichen mit α -Phenyl, geht auf die spektroskopisch nachweisbare sterische Mesomeriehemmung im α -Methoxy-styrol zurück.

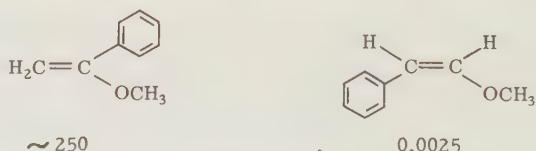
Schon S. 25 wurde darauf hingewiesen, daß Keten-diäthylacetal so rasch mit TCNE reagiert, daß ein EDA-Komplex gar nicht mehr sichtbar wird.



Die Einschubung eines Benzolrestes zwischen O-Atom und α -Kohlenstoff vermindert die Additionskonstante 26 000fach. Im Anethol, dem "Benzologen" des Methyl-propenyl-äthers, ist die Donatoraktivität des Sauerstoffs stark gedämpft.

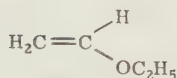


Vertauschen des Phenylrestes zwischen α - und β -C-Atom bewirkt den größten beobachteten Geschwindigkeitsunterschied, nämlich ein Absinken um 100 000. Das β -ständige Phenyl trägt nicht zur Stabilisierung der positiven Ladung des Zwitterions bei, behindert aber schwer den Angriff des elektrophilen TCNE.



Wie bei anderen 2+2-Cycloadditionen, z.B. denen der Ketene an Alkene und Enoläther ⁴, ist die Doppelbindung im 5-gliedrigen Ring aktiver als im 6-gliedrigen, wie sich in 300facher Senkung der Additionskonstante beim Übergang von Dihydrofuran zu Dihydropyran dartut. Auch bei DIELS-ALDER-Reaktionen und 1.3-Dipolaren Cycloadditionen

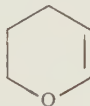
genießen 5-gliedrige Cycloalkene einen erheblichen Vorzug vor 6-gliedrigen. Bei den Anlagerungen des Dichlorcarbens und des Methylens (Metallcarbenoide) ist interessanterweise das Cyclohexen dem Cyclopenten überlegen. Eine gewisse Übergangsstellung macht sich bei der 2+2-Cycloaddition des TCNE insofern bemerkbar, als 2.3-Dihydrofuran kaum noch rascher ist als Äthyl-vinyläther.



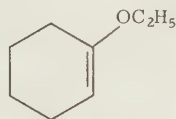
18.5



22.6



0.077



sehr schnell

Es überrascht zunächst, daß 1-Äthoxy-cyclohexen das TCNE so viel schneller aufnimmt als Dihdropyran. Im 1-Äthoxy-cyclohexen ist das System des α -Alkyl-vinyläthers inkorporiert, dessen hohe Additionsbereitschaft schon oben erwähnt wurde.

2. Cis,trans-isomere Enoläther

Bei der Diskussion des Reaktionsschemas der TCNE-Enoläther-Cycloadditionen (S. 38) konnte man die Verhältnisse der drei, um die cis,trans-konformernden Zwitterionen konkurrierenden Schritte näherungsweise ermitteln; es fehlte jedoch noch der absolute Vergleich der Brutto-Additionskonstanten der beiden geometrisch isomeren Reihen.

Die experimentellen k_2 -Werte der TCNE-Addition an cis,trans-isomere 1-Alkenyl-alkyläther (Tab. 21) unterscheiden sich - wie bei einem Zweistufenmechanismus zu erwarten - wenig voneinander. Weder Variation der Alkoxyreste noch Substituentenaustausch am β -C-Atom der Enoläther wird von einer auffälligen Abweichung des cis:trans-Geschwindigkeits-Verhältnisses von 1 begleitet. Nur wenn sich eine stark raumerfüllende Gruppe wie Isopropyl in β -Position, also am Ort der Verankerung des elektrophilen Agens, befindet, wirkt sich die massive sterische Behinderung in einem Absinken des k_2 -Wertes aus; dieses Absinken tritt im cis-Isomeren um eine Zehnerpotenz stärker auf als im trans-Isomeren.

Der zweite Teil der Tab. 21 zeigt für Methyl-propenyläther den 4 Zehnerpotenzen betragenden Einfluß des Lösungsmittels auf die Additionskonstante. Das Verhältnis $k_2(\text{cis}) / k_2(\text{trans})$ wird jedoch praktisch nicht beeinflusst. Der Wert 1.21 in Acetonitril bezieht sich tatsächlich auf die Bildungskonstanten k_3 und k_1 der Zwitterionen im Schema

von S. 38, da Ringschluß/Dissoziation für beide Konformeren ≈ 1 ist (vgl. Kap. C 5b).

Es sei an dieser Stelle auf den eklatanten Unterschied zu den Keten-Cycloadditionen an cis,trans-isomere Enoläther hingewiesen ($\pi^2_a + \pi^2_s$ -Mechanismus): die Benachteiligung der trans-Isomeren infolge sterischer Wechselwirkungen führt dort zu einer ca. 100mal kleineren Additionskonstante! ^{41,23} Die unterschiedliche Additionsbereitschaft cis,trans-isomerer Ketenophile, Dipolarophile bzw. Dienophile ist ein charakteristisches Phänomen von Mehrzentrenreaktionen ^{17,18}.

Tabelle 21 Additionskonstanten des TCNE an cis,trans-isomere Enoläther in Äthylacetat bei 25° ($10^3 \cdot k_2$, l/Mol · Sek)

		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OR}' \end{array}$ cis	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OR}' \end{array}$ trans	$\frac{k_2 \text{ cis}}{k_2 \text{ trans}}$
a) Variation der Enoläther				
R	R'			
CH ₃	CH ₃	16	13	1.23
CH ₃	C ₂ H ₅	40	53	0.75
CH ₃	n-C ₃ H ₇	32	48	0.67
C ₂ H ₅	CH ₃	55	42	1.31
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15	17	0.87
C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	28	57	0.49
C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	80	140	0.57
CH ₃	C ₂ H ₅	40	53	0.75
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15	17	0.87
i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	0.060	1.52	0.04
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	11	15	0.73
OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.7	8.8	0.19
b) Lösungsmittelabhängigkeit für R = R' = CH ₃				
CCl ₄		0.048	0.046	1.04
Äthylacetat		16	13	1.23
Acetonitril		496	408	1.21

F. Abfangreaktionen der Zwitterionen mit Alkoholen

1. Isolierung von 1 : 1 : 1-Addukten

Mit der Zwischenstufe = Delle im Energieprofil ist die Auswahlmöglichkeit zwischen mehreren reaktiven Möglichkeiten schon begrifflich verbunden. Zwischenstufen sollten abfangbar sein, wenn es gelingt, einen genügend attraktiven Partner zu finden. Die 1,4-Dipolare Cycloaddition zeigt solche Möglichkeiten für 1,4-Zwitterionen auf ⁷⁹. Beispielsweise gelingt es, den 1,4-Dipol aus Dimethylketen und 1-Dialkylamino-isobuten mit einer zweiten Molekel Dimethylketen abzufangen ⁴, bevor er den Ring zum 3-Dialkylamino-cyclobutanon schließt; dabei entsteht ein δ -Methylen- δ -lacton. Im vorliegenden Fall ließ sich weder durch überschüssigen Enoläther noch durch TCNE die zum Cyclobutan-Derivat führende 1 : 1-Reaktion unterbinden.

Auch Abfangversuche mit elektronenarmen Mehrfachbindungen wie Phenyl-isocyanat, Diphenyl-keten, Acetylen-dicarbonsäureester, Schwefeldioxyd oder Schwefelkohlenstoff als Dipolarophile schlugen fehl, wahrscheinlich wegen der allzu guten Stabilisierung des anionischen Zentrums durch die beiden Cyangruppen. Dagegen vermögen Alkohole das Zwitterion anzugreifen. In Kap. F 2 folgt der Nachweis, daß tatsächlich die Zwischenstufe der Cycloaddition abgefangen wird.

Setzte man der alkoholischen Lösung des TCNE Enoläther zu, so isolierte man in praktisch quantitativer Ausbeute die entsprechenden 1 : 1 : 1-Abfangprodukte 45-50 (Tab. 22). TCNE selbst verhält sich Alkoholen gegenüber bei Raumtemperatur und Abwesenheit basischer Katalysatoren inert ⁶; man kann das Reagens vorsichtig aus Methanol und Äthanol umkristallisieren.

Bei einem Enoläther/Alkohol-Verhältnis von 1 : 1 (Lösungsmittel Äthylacetat) entstanden das Abfangprodukt als auch Cycloaddukt nahezu im 1 : 1-Verhältnis. Unter diesen Bedingungen (0.25m an Alkohol) liegen die Geschwindigkeiten des Ringschlusses und der Abfangreaktion in der gleichen Größenordnung (vgl. Kap. F 3).

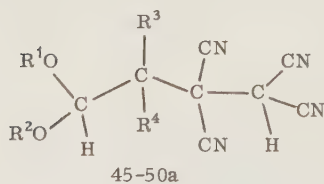
Die Verbindungen 45 und 46 sind so instabil, daß sie nicht kristallin gefaßt wurden (vgl. Kap. F 2). Die übrigen Abfangprodukte bilden farblose Kristalle, die in Substanz und Lösung recht haltbar sind.

Tabelle 22 Abfangprodukte einiger TCNE-Enoläther-Zwitterionen
mit Alkoholen bei Raumtemperatur

Formel	Enoläther	Solvens	Reaktions- zeit	Rohaus- beute %	Reinaus- beute %	Schmp.
<u>45</u>	Äthyl- vinyläther	Äthanol	5 Sek.	98	-	-
<u>46</u>	Äthyl- vinyläther	Methanol	3 Sek.	99	-	-
<u>47</u>	<u>cis,trans</u> Methyl-propenyl-äther 65 : 35	Methanol	5 Sek.	100	81	92-93 ⁰
<u>48</u>		Äthanol	10 Sek.	66 a)	32	97-98 ⁰
<u>49</u>	1-Äthoxy- isobuten	Äthanol	3 Min.	99	75	79-80 ⁰
<u>50</u>	2,3-Dihydro- pyran	Äthanol	4 Stdn.	98	27	109-110 ⁰

a) vgl. Kap. 3

Die Konstitution dieser Abfangprodukte auf Grund von Analysen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften ist noch nicht endgültig geklärt. Es dürfte sich sehr wahrscheinlich um die Acetalstruktur 45-50a handeln: der Alkohol greift das Carbonium-Oxonium-Zentrum des Zwitterions an und protoniert das Carbanion.



45 R¹, R² = C₂H₅; R³, R⁴ = H

46 R¹ = C₂H₅; R² = CH₃; R³, R⁴ = H

47 R¹, R² = CH₃; R³ = CH₃; R⁴ = H

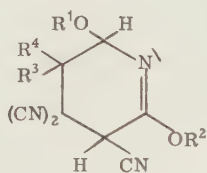
48 R¹ = CH₃; R² = C₂H₅; R³ = CH₃; R⁴ = H

49 R¹, R² = C₂H₅; R³, R⁴ = CH₃

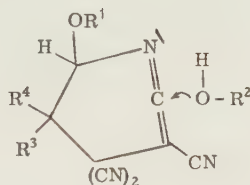
50 R² = C₂H₅; R¹-R³ = C₃H₆; R⁴ = H

Denkbar wäre auch noch das Vorliegen der cyclischen Imidsäureester 45-50b: ein endständiger Nitril-Stickstoff des Zwitterions könnte das Carbonium-Oxoniumion intramolekular angreifen; über ein Nitriliumion oder eine Keten-imin-ähnliche Zwischenstufe 51

würde man durch Alkoholyse (Angriff am elektrophilen Keten-imin-C-Atom mit nachfolgender Protonierung des benachbarten Carbanions) zu b gelangen. Da der Alkohol erst auf der zweiten Stufe eingreift, müßte man annehmen, daß das Zwitterion auch in Abwesenheit des Alkohols das hochgespannte Ketenimin liefert bzw. mit diesem im Gleichgewicht steht.



45-50b



51

Die saure Hydrolyse der Acetalfunktion (Struktur a) und der Nachweis des Aldehyds als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Semicarbazon oder Oxim gelangen nicht. Vermutlich werden die normalen Acetal-Reaktionen durch das Vorhandensein der vier elektronegativen Cyan-Gruppen erschwert; diese machen eine positive Ladung (Carbonium-Oxonium-ion bei der Acetal-Hydrolyse) auch noch in β - und γ -Position energetisch ungünstig.

Andererseits zeigen die 1:1:1-Addukte keine Basizität und Säurelöslichkeit, wie man es von Imidsäureestern (Struktur b) erwartet, sondern reagieren im Gegenteil sauer (Löslichkeit in Basen), was nicht verwunderlich ist, wenn man bedenkt, daß Tetracyan-äthan einen pK_s -Wert von 3.6 besitzt! ⁶ Dies ist die Folge der Stabilisierung des resultierenden Carbanions durch die geminalen Cyangruppen.

Die spektroskopischen Daten der Abfangprodukte stehen im Einklang mit der Acetal-Struktur. Abb. 23 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 45, verglichen mit dem berechneten (LAME-Programm) ABX₃-System der diastereotopen OCH₂-Protonen; charakteristisch ist das Singulett des von zwei geminalen Cyangruppen flankierten einsamen Protons bei tiefem Feld (τ 4.93). HOFFMANN und SCHÄFER ⁸⁰ diskutieren eine ähnliche Struktur für ein Abfang-Acetal, das bei der Reaktion von TCNE mit Tetramethoxy-äthen in Methanol entsteht; hier erscheint das -C(CN)₂H-Proton bei τ 4.83. Auch das Signal des Acetal-Protons (Struktur a) liegt ganz in der erwarteten Gegend bei τ 5.17 (Acetaldehyd-diäthylacetal τ 5.28); ein Grund mehr, die cyclische Struktur b auszuschließen! Diese charakteristischen Absorptionen zeigen ähnliche Lage in den NMR-Spektren der übrigen Abfangprodukte (Tab. 23); in jedem Fall sind die spektroskopischen Befunde zwanglos mit der Acetal-Struktur a vereinbar.

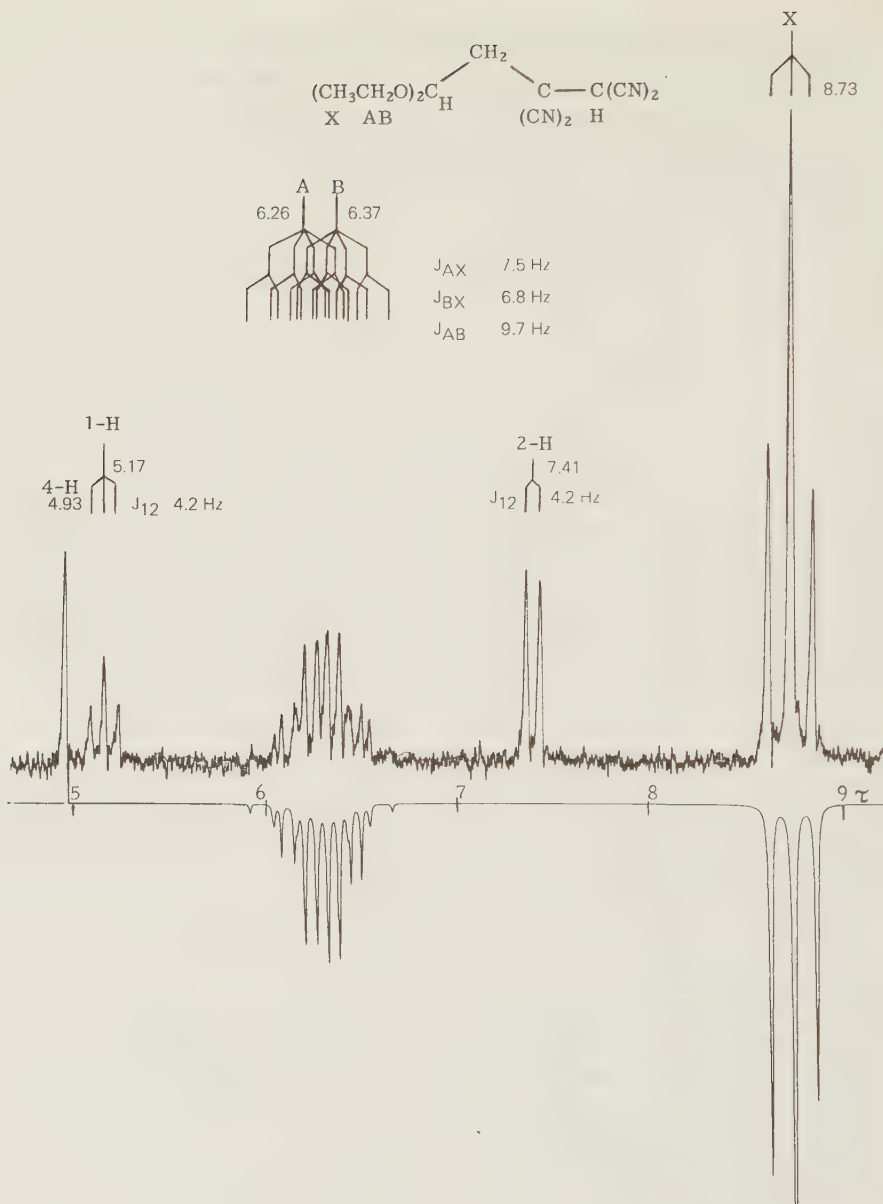


Abb. 23 ^1H -NMR-Spektrum von 45 bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard und das berechnete ABX_3 -System

In den IR-Spektren der reinen 1:1:1-Addukte treten keine C=N-Absorptionen auf; die C≡N-Schwingungen liegen zwischen 2235 und 2250/cm.

Tabelle 23 Charakteristische ¹H-NMR-Signale der Abfangprodukte 45-50 in CDCl₃ bei 60 MHz und TMS als internem Standard

Formel	<u>H</u> -C-OR (Multiplizität)	<u>H</u> -C-CN (Multiplizität)
<u>45</u>	5.17 (t)	4.93 (s)
<u>46</u>	5.23 (t)	4.96 (s)
<u>47</u>	5.63 (d)	4.81 (s)
<u>48</u>	5.56 (d)	4.79 (s)
<u>49</u>	5.63 (s)	4.70 (s)
<u>50</u>	5.41 (d)	4.55 (s)

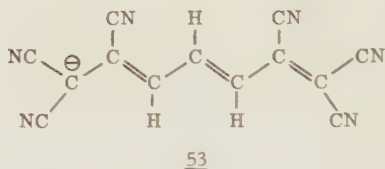
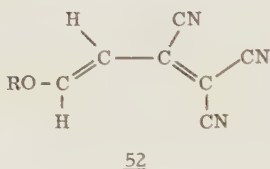
2. Ringöffnung der Cyclobutane in Alkoholen

Damit eine Abfangreaktion Beweiskraft für das Auftreten einer Zwischenstufe gewinnt, muß man alternative Reaktionsmöglichkeiten ausschließen. Es ist durchaus vorstellbar, daß der Alkohol erst nach Abschluß der Cycloaddition in das Reaktionsgeschehen eingreift und den Cyclobutan-Ring nucleophil zum Abfang-Acetal öffnet.

Löste man die Cycloaddukte 10, 11, 13 und 31, die sich alle von β-methylierten Vinyläthern ableiten, bei Raumtemperatur in Äthanol, so isolierte man die Cyclobutane nach 1 Min. Einwirkungszeit unverändert zurück; bei der NMR-Analyse fand man kein Abfangprodukt. Erst bei mehrstündigem Stehenlassen oder halbstündigem Rückflußkochen in Äthanol reagierten die genannten Cycloaddukte unter vollständiger Ringöffnung zu Acetal. Damit ist bewiesen, daß es sich bei den Umsetzungen der β-Alkyl-vinyläther mit TCNE in Alkoholen um echte Abfangreaktionen der intermediären Zwitterionen handelt. Das Auftreten der zwitterionischen Zwischenstufen bei der 2+2-Cycloaddition ist hiermit auch chemisch nachgewiesen! Anders verhält sich 4, das Addukt des Äthyl-vinyläthers, bei der Einwirkung von Äthanol bei Raumtemperatur; hier entsteht in rascher Reaktion quantitativ das Acetal 45; d.h. es findet Alkoholyse des Cyclobutan-Ringes statt. Es kann nicht entschieden werden, ob der Alkohol das bei der Cycloreversion intermediär auftretende Zwitterion oder den 4gliedrigen Ring selbst angreift. Die cis-trans-Isomerisierung der Enoläther-TCNE-Addukte (S. 34) im polaren Acetonitril legte bereits die Rückbildung des Zwitterions nahe. Alkohole übertreffen Acetonitril noch in der Polarität. Ein

S_N1 -Mechanismus dieser Alkoholyse der Cyclobutan-Abkömmlinge ist daher wahrscheinlich.

Die beiden β -unsubstituierten Acetale 45 und 46 zersetzten sich schon nach kurzer Zeit zu gelbem 1-Alkoxy-2.3.3-tricyan-butadien 52 (Abspaltung von je 1 Mol Alkohol und Blausäure) und blauem 1.1.2.6.7.7-Hexacyan-heptatrienid-anion 53 (Grünfärbung, Butadien nachgewiesen durch Farbreaktion mit Methanol/Dimethylformamid⁸¹).



J.K. WILLIAMS⁸¹ berichtete über die Bildung von 52 ($R = CH_3$) und 53 beim Rückflußkochen von 1-Methoxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan in Methanol; das im ersten Reaktionsschritt entstehende Abfangprodukt ist den Autoren dabei entgangen! Die Bildung des strukturell geklärten Butadiens aus dem Cycloaddukt war bislang ungeklärt. Die Möglichkeit einer primären Eliminierung von 1 Mol Blausäure und conrotatorischer Ringöffnung des Cyclobutens zum Butadien-Derivat 52 scheidet damit aus. Denn zuerst entsteht das Acetal, das nachträglich Blausäure und Alkohol abspaltet.

3. Sterischer Ablauf der Bildung diastereomerer Abfangprodukte

Bei der Reaktion von TCNE mit Methyl-cis-propenyläther in Äthanol gelangte man zum Abfangprodukt 48, das über zwei Chiralitätszentren verfügt und daher in zwei Diastereomeren auftreten sollte. Mit hoher Stereospezifität wurde nur eines der beiden Diastereomeren, das in großen triklinen Prismen vom Schmp. $97-98^0$ kristallisierte, gebildet. Das NMR-Spektrum ließ kein weiteres Produkt erkennen.

Setzte man dagegen den sterisch reinen Äthyl-cis-propenyläther in Methanol mit TCNE um, war wiederum nur ein Abfangacetal NMR-spektroskopisch nachweisbar (Nachweisgrenze ca. 5%), diesmal allerdings das zweite Diastereomere 54 vom Schmp. $52-54^0$ ⁸². Mit der Annahme, daß es sich um die stereospezifisch (keine Rotation des Zwitterions) gebildeten Abfangprodukte der Konfigurationen 48 und 54 handelt (Tab. 24), begibt man sich allerdings schon auf das Gebiet mechanistischer Spekulation. Wie im Formelschema gezeigt, tritt der Alkohol jeweils von der sterisch am wenigsten behinderten Seite

an das Carbonium-Zentrum des inneren Ionenpaares (vgl. unten) heran. Eine sichere Konfigurationszuordnung der beiden Diastereomeren ist wohl nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich. SCHUG⁸², der die Chemie dieser Abfangprodukte weiter studiert, fand eine wichtige Voraussetzung dazu erfüllt. Das Acetal vom Schmp. 97-98° kristallisierte als Konglomerat; es trennt sich bei der Kristallisation in die Antipoden. An großen Einzelkristallen bestimmte SCHUG praktisch gleiche spezifische Drehungen in positiver und negativer Richtung.

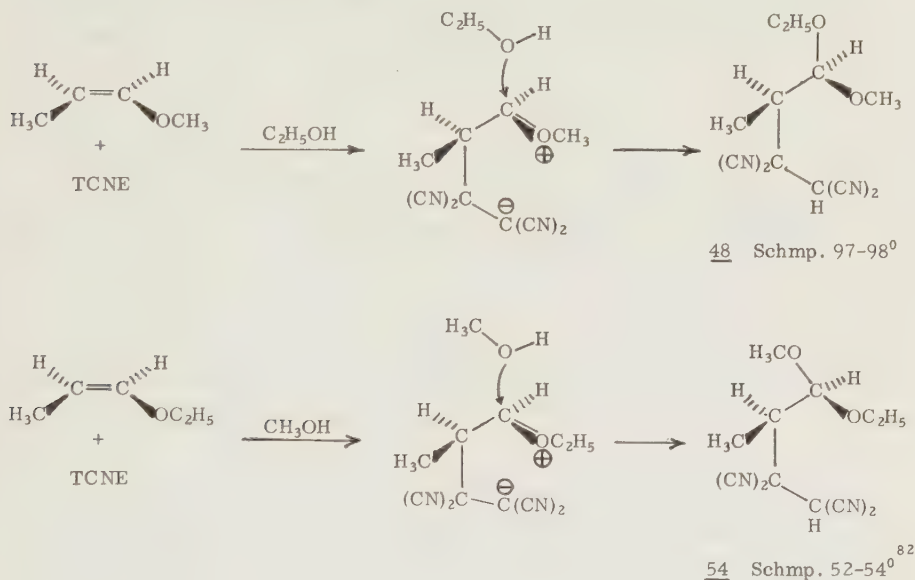
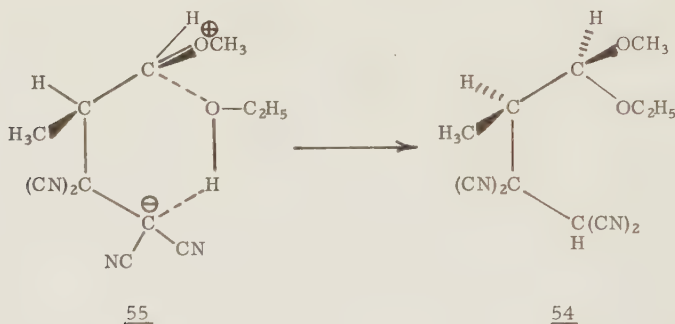


Tabelle 24 Bildung der diastereomeren Abfangprodukte **48** und **54**

Enoläther	Solvens	Abfangprodukt	
		48	54
Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	Äthanol	> 95%	< 5%
Methyl- <u>trans</u> -propenyläther	Äthanol	4-7%	93-96%
Äthyl- <u>cis</u> -propenyläther	Methanol	< 5%	> 95%
Äthyl- <u>trans</u> -propenyläther	Methanol	80-85%	15-20%

In Alkohol als hochpolarem Solvens ist die Fixierung des Zwitterions in der "inneren Ionenpaar-Konfiguration" mit kleinstmöglichem Abstand der Ladungszentren vermutlich nicht groß. Eine Alternative für den sterischen Ablauf der Abfangreaktion würde daher das cyclische H-Brückenaggregat 55 mit einer Molekel Alkohol bilden. Auch hier wäre das Ausbleiben der Rotation verständlich. Dieser Ablauf würde im Endeffekt einer cis-Addition an den cis-Propenyl-alkyl-äther entsprechen. Dagegen ist der oben skizzierte Ablauf, bei der die Alkohol-Molekel von außen an das "innere Ionenpaar" herantritt, einer trans-Addition an den cis-Propenyl-alkyl-äther gleichzusetzen. Die Konfigurationen 48 und 54 wären somit zu vertauschen, wenn die Reaktion über 55 erfolgte.



Im polaren Solvens Acetonitril war die Cycloaddition des TCNE an cis-Methyl- bzw. Äthyl-propenyl-äther von 15-16% Inversion begleitet (Tab. 8). Ist es nicht ein Widerspruch, daß die Abfangreaktion mit Alkohol innerhalb der NMR-Nachweisgrenze (4-5%) stereospezifisch abläuft? Vom Zwitterion aus finden in Acetonitril Cyclisierung und Rotation im Verhältnis 5:1 statt. In Alkohol wird innerhalb der Nachweisgrenzen nur das Acetal gebildet; die Abfangreaktion mit Alkohol muß also mindestens 20mal rascher sein als die Cyclisierung. Bei einem Geschwindigkeitsverhältnis von > 120 zwischen Alkohol-Anlagerung und Rotation wird die letztere gar nicht mehr sichtbar.

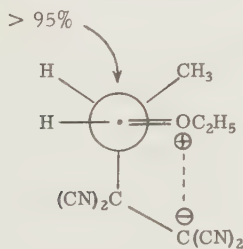
Man könnte argumentieren, daß die Bildung des Dreikomponenten-Addukts gar nicht über die gleiche Zwischenstufe erfolgt wie der Cyclobutan-Ringschluß. Dies würde voraussetzen, daß die Bildung des Dreikomponenten-Addukts der 2+2-Cycloaddition geschwindigkeitsmäßig den Rang abläuft; wie weiter unten gezeigt, ist dies nicht der Fall.

Das bis hierher klare Gesamtbild erfährt eine gewisse Komplikation durch Versuche mit den trans-Propenyl-alkyläthern. Methyl-trans-propenyläther reagierte in Äthanol

ganz bevorzugt unter Bildung von 54; ein geringer Anteil (4-7%) an nicht-stereospezifisch gebildetem 48 war aber eindeutig zu erkennen (NMR-Analyse). Unterwarf man dagegen Äthyl-trans-propenyläther der Abfangreaktion in Methanol, so gelangte man zu einem Diastereomeren-Gemisch (Tab. 24), das neben 80-85% 48 noch 15-20% 54 enthält. Darüberhinaus waren die Signale der trans- und cis-Cycloaddukte erkennbar. Um die präzise Analyse der Produkte bemüht sich gegenwärtig R. SCHUG ⁸².

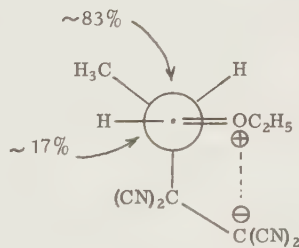
Die obigen Überlegungen zu den relativen Geschwindigkeiten des Zwitterions (Reaktion mit Alkohol > Cyclisierung > Rotation) erlauben es nicht, für die 15-20% nicht-stereospezifischen Ablaufs die Rotation verantwortlich zu machen. Man müßte schon für das Solvens Alkohol eine unverhältnismäßig viel raschere Rotation des Zwitterions postulieren. Würde man annehmen, daß das anionische Zentrum des Zwitterions dem Alkohol ein Proton entreißt, dann würde die Coulomb-Attraktion der Ladungszentren als die Rotation hemmender Faktor wegfallen. Der Unterschied der pK_S -Werte macht diesen Protonenübergang als einleitenden Akt der Reaktion mit Alkohol unwahrscheinlich: Methanol und Äthanol zeigen 18, die Cycloaddukte dürften von dem Wert 3,6 des Tetra-cyan-äthans nicht allzu weit entfernt liegen.

Würde nicht die Annahme einer mehr oder weniger starken Bevorzugung der Angriffsrichtung des Alkohols auf cis,trans-konformere Zwitterionen zu einer besseren Deutung der stereochemischen Befunde führen?



cis

Angriff von "oben"
stark begünstigt



trans

Angriff von "oben"
und "unten"

Auf Grund von Molekülmodell-Betrachtungen ergibt sich jedoch keinerlei Anhaltspunkt, warum die Annäherung an das Carbonium-Oxonium-Ion nur beim Zwitterion aus TCNE und trans-Äthyl-propenyl-äther auch von der Seite des sperrigen Restes $-C(CN)_2-C(CN)_2$ in größerem Maße möglich ist. Schließlich fällt auch bei der Betrachtung der Alkohol-

Addition eine ungerechtfertigte Vereinfachung: Nur bei der Diskussion von Rotation versus Cyclisierung war es angebracht, die konformativen Möglichkeiten des Zwitterions auf zwei (cis und trans) zu beschränken. Das Problem bedarf weiterer Bearbeitung.

4. Additionskonstante in Alkoholen

Die Bruttokonstanten der Reaktionen einiger Enoläther mit TCNE in Alkoholen sind in Tab. 25 aufgeführt. Meßmethode und Auswertung war analog der bei den Cycloadditionen beschriebenen (Kap. D 1). Der Anstieg von k_2 beim Übergang von Äthanol zu Methanol läuft parallel der Erhöhung der Solvenspolarität (E_T -Werte: Methanol 55,5, Äthanol 51,9).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der TCNE-Enoläther-Reaktion ist die Bildung der dipolaren Zwischenstufe. In Acetonitril kamen Ringschluß und Dissoziation des Zwitterions im Verhältnis 1:1 zum Zug. Die raschere Folgereaktion mit Alkohol sollte die Dissoziation weitgehend zurückdrängen. Neben diesem Faktor 2 sollte sich der Übergang von Acetonitril zu Methanol oder Äthanol auf Grund der R_E -Faktoren der Tab. 12 in Beschleunigungen um das 60- bzw. 700fache für 1-Äthoxy-isobuten sowie um das 70- bzw. 1000fache für 2,3-Dihydropyran äußern. Tab. 25 und Abb. 24 zeigen, daß die k_2 -Werte in den Alkoholen trotz der größeren Polarität kleiner sind als die Konstanten der Cycloaddition in Acetonitril; Alkohole fügen sich nicht der linearen Beziehung von $\log k_2$ mit E_T des Solvens.

Dieses Zurückbleiben der k_2 -Werte um rund 2-3 Zehnerpotenzen hinter der Erwartung deutet auf eine spezifische bindende Wechselwirkung der Alkohole mit einer der reagierenden Komponenten. Der Enoläther wird durch H-Verbrückung mit Alkoholen - gleichgültig, ob sich diese auf den Äthersauerstoff oder auf den Vinyl- β -Kohlenstoff beziehen - in seiner Nucleophilie geschwächt. Die nucleophile Addition primärer und sekundärer Amine an Acetylen-carbonester erfolgt ebenfalls über ein Zwitterion und gehorcht der E_T -Funktion bei Lösungsmittel-Variation; lediglich in Alkoholen vollzieht sich die Reaktion ebenfalls um 2-3 Zehnerpotenzen langsamer⁶²; auch dort wurde eine H-Verbrückung für die Desaktivierung des Amins verantwortlich gemacht.

cis- und trans-Methyl-propenyläther zeigten bei der Cycloaddition des TCNE in Acetonitril $k_{2(cis)}/k_{2(trans)} = 1,21$ (Tab.21), bei der Dreikomponenten-Reaktion in Äthanol dagegen ein Verhältnis von 1,18. Hier liegt wieder ein hübscher Hinweis für die gemeinsame Zwischenstufe.

Tabelle 25 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des TCNE mit Enoläthern in Alkoholen (1:1:1-Addukte) mit den Cycloadditions-konstanten in Acetonitril bei 25°

Enoläther	Solvens	$k_2 \cdot 10^3$ (l/Mol · Sek)	k_{2cis}/k_{2trans}
1-Äthoxy-isobuten	Äthanol	214	$\left. \begin{array}{l} 1.18 \\ \\ 1.21 \end{array} \right\}$
	Methanol	331	
	Acetonitril	629	
2,3-Dihydro-4H-pyran	Äthanol	2.13	
	Methanol	3.84	
	Acetonitril	6.98	
Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	Äthanol	92.5	
	Acetonitril	496	
Methyl- <u>trans</u> -propenyläther	Äthanol	78.5	
	Acetonitril	408	

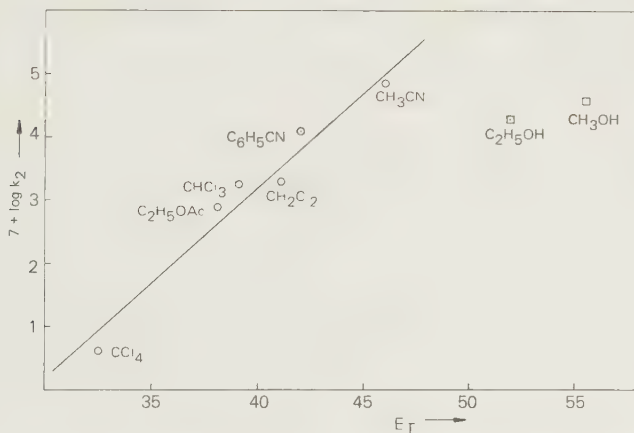


Abb. 24 Lösungsmiteleinfluß auf die Bruttokonstanten von Cycloaddition und Abfangreaktion beim System TCNE + 2,3-Dihydro-4H-pyran bei 25°

EXPERIMENTELLER TEIL

Physikalische Messungen

Kernresonanzspektrometer A-60, Hersteller VARIAN; alle τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard. Die NMR-Spektren wurden, falls nicht anders (z.B. AB, ABX) erwähnt, nach erster Ordnung ausgewertet.

PERKIN-ELMER IR-Spektralphotometer, Modell 125; LEITZ-Spektrophotometer, Modell III.

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer PRQ 20 C, Hersteller C. ZEISS.

Die kinetischen Messungen wurden mit dem lichtelektrischen Colorimeter ELKO II der Firma C. Zeiss, einige wenige auch am PRQ 20 C vorgenommen.

Zur Bestimmung der Dipolmomente diente ein Dipolmeter der wissenschaftl.-technischen Werkstätten (Weilheim), Modell DM 01.

Präparativer Gaschromatograph: AUTOPREP A 700 (Hersteller VARIAN); als Säule diente immer APIEZON L auf Kieselgur (6 m), Säulentemp. allgemein $10-20^{\circ}$ unterhalb, Einspritzblock 50° oberhalb des Sdp. des jeweiligen Enoläther-Gemisches, H_2 -Druck 5 at, Kühlung der Fallen mit flüssigem Stickstoff. Die Retentionszeiten hingen stark von der Füllichte des Trägermaterials sowie dem Alter der Säule ab und sind daher kaum reproduzierbar. Stets wiesen cis-Enoläther geringere Retentionszeit auf als die trans-Isomeren.

Analytischer Gaschromatograph PERKIN-ELMER GC 116; Säule 3 m APIEZON L auf Kieselgur, 1.5 at H_2 -Druck, Temperatureinstellung wie oben.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Mein Dank gilt den Herren H. Kochs, J. Siedel und W. Winterstein für geschickte experimentelle Mitarbeit. Herrn W. Schalch danke ich für das Umschreiben und Einrichten des Kinetik-Rechenprogramms.

G. Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien

1. Lösungsmittel

Alle für die Umsetzung mit TCNE verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. Die Reinigung erfolgte nach den von W. BUNGE⁸³ zusammengestellten Verfahren.

Davon abweichend wurde Benzonitril vorteilhaft über CaH_2 fraktioniert; Cyclohexan, Benzol, Äther und Tetrahydrofuran destillierte man zuletzt über LiAlH_4 .

Für die kinetischen Messungen und stereochemischen Versuche verwendete man Lösungsmittel der Firma MERCK in p.a. - oder UVASOL-Qualität.

2. Tetracyanäthylen (TCNE)

Darstellung nach⁸⁴, käuflich bei FLUKA. Zur Reinigung wurde bei 95-105° (Bad) im Ölpumpenvak. durch eine Schicht gekörnter, bei 200° (Bad) im Hochvak. getrockneter Aktivkohle sublimiert. Zwei anschließende Sublimationen ohne Aktivkohle lieferten ein farbloses, reines Präparat, das im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt wurde.

3. Enoläther

Rektifizierte Handelspräparate wurden verwendet: Äthyl-vinyläther, β -Chloräthyl-vinyläther, Vinyl-cyclohexyläther und 2,3-Dihydro-4H-pyran (FLUKA); n-Butyl-vinyläther (BAYER); Anethol (SCHUCHARDT). n-Butyl-vinyläther reinigte man durch Säulenchromatographie über Florisil (100 g für 120 g Enoläther) und nachfolgende Destillation über LiAlH_4 . β -Chloräthyl-vinyläther wurde über Natriumcarbonat, die übrigen Handelspräparate über wenig LiAlH_4 zu gaschromatographisch reinen Produkten fraktioniert.

Die folgenden Enoläther synthetisierte man nach den in Kap. B 1 a skizzierten vier allgemeinen Reaktionsverfahren oder nach Spezialvorschriften.

cis- und trans-1-Methoxy-propen-(1) (Methyl-propenyl-äther)²⁸

Verfahren A; 198 g (1.9 Mol) Propionaldehyd-dimethylacetal⁸⁵ wurde mit 0.5 g p-Toluol-sulfonsäure (Lit.²⁸ H_3PO_4) 10 Tage im Ölbad erhitzt, das auf 100-110° gehalten wurde.

Das ständig gebildete Enoläther-Gemisch, dessen Sdp. unter dem des Acetals lag, destillierte laufend über eine 30 cm-Füllkörperkolonne in eine eisgekühlte Vorlage, die 20 ml einer 2proz. Sodalösung enthielt, um eine Säurekatalyse der Wiedervereinigung von Enoläther und Alkohol zu unterbinden. Das Destillat, bestehend aus einem Azeotrop von Enoläther

und Methanol, wurde 3mal mit 50 ml 2proz. Sodalösung ausgeschüttelt, um das Methanol zu entfernen. Man trocknete über Natriumsulfat und fraktionierte über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne unter Zusatz von LiAlH_4 . Sdp. 42-45°, Ausb. 82 g = 81% (Lit. ²⁸ 44-45°, 65%).

Das Produkt enthielt laut Gaschromatogramm 72% cis- und 28% trans-Enoläther. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch präparative Gaschromatographie (32°, cis 9.7 Min., trans 12.7 Min.). Nach zweimaligem Durchgang erhielt man die cis,trans-Isomeren in über 99proz. Reinheit.

cis- und trans-1-Äthoxy-propen-(1) (Äthyl-propenyl-äther) ⁸⁶

Verfahren A; 264 g (2.0 Mol) Propionaldehyd-diäthylacetal ⁸⁷ erhitze man mit 1.0 g Natrium-hydrogensulfat 5 Tage im Ölbad (Badtemp. 120-135°) und destillierte die Pyrolyseprodukte laufend über eine 50 cm Füllkörperkolonne in eine mit Natriumäthylat/Äthanol beschickte Vorlage. Aufarbeitung wie beim Methyl-propenyl-äther beschrieben. Sdp. 69-72°, Ausb. 99 g = 78% (Lit. ⁸⁶ 69°, 54%). Isomerenverhältnis cis:trans = 77:23.

12stdg. Rückflußkochen von 25 ml des Enoläthergemisches mit 1.0 g Quecksilber(II)-acetat steigerte den trans-Isomereengehalt auf 40%. Die Isomeren wurden durch präparative Gaschromatographie (60°, cis 6.5 Min., trans 8.3 Min.) in zweimaligem Durchgang auf über 99% angereichert.

cis- und trans-1-n-Propyloxy-propen-(1) (Propenyl-n-propyl-äther)

bereitete man nach W. ROTTIG und O. LIETHEN ⁴¹ (Verfahren A). Die Destillation über eine 50 cm Füllkörperkolonne ergab 73% Enoläthergemisch (cis:trans = 72:24) mit dem Sdp. 88-98° (Lit. ⁴¹ 75%). Die reinen cis,trans-Isomeren erhielt man durch präparative Gaschromatographie (65°, cis 8.3 Min., trans 10.4 Min.) nach zweimaligem Durchgang in über 99proz. Reinheit.

cis- und trans-1-Methoxy-buten-(1) (Butenyl-methyl-äther)

synthetisierte H. MAYR ²³ nach Verfahren C. Das Isomereengemisch (cis:trans = 55:45) mit dem Sdp. 67-72° trennte man durch präparative Gaschromatographie (48°, cis 2.5 Min., trans 3.8 Min.) in zweimaligem Durchgang zu 99proz. reinen Produkten.

cis- und trans-1-Äthoxy-buten-(1) (Äthyl-butenyl-äther) ²⁸

Verfahren A; man erhielt 49% Enoläthergemisch (cis:trans = 42:58) mit dem Sdp.

94-96° (Lit. ²⁸ 63%, 94-95°), das durch präparative Gaschromatographie (70°, cis 3.5 Min., trans 5.2 Min.) in die Komponenten getrennt wurde; Reinheit über 99% nach zweimaligem Durchgang.

cis- und trans-1-Isopropyloxy-buten-(1) (Butenyl-isopropyl-äther)

Verfahren C. In eine Mischung von 144 g (2.0 Mol) destillierten n-Butyraldehyd und 120 g (2.0 Mol) Isopropanol leitete man bei -40° bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein. Unter diesen Bedingungen friert das entstehende Wasser aus und der α -Chloralkyl-äther kann abdekantiert werden. Nach Trocknen über CaCl₂ und Entfernen des überschüss. Chlorwasserstoffs im Wasserstrahlvak. erhielt man 215 g (74%) 1-Chlor-1-isopropyloxy-n-butan. Zu diesem Rohprodukt fügte man 200 g (1.7 Mol) destilliertes N,N'-Dimethylanilin und fraktionierte die anfangs viskose Reaktionsmischung über eine 50 cm Füllkörperkolonne (Schichtentrennung im Reaktionskolben, Badtemp. 120-140°). Das Destillat versetzte man mit wenig LiAlH₄ und fraktionierte zuletzt über eine 30 cm Vigreux-Kolonne. Es destillierten bei 105-106° 41 g (24%) Enoläther (cis:trans = 69:31). Trennung der Isomeren durch präparative Gaschromatographie (75°, cis 9.0 Min., trans 11.9 Min.) nach zweimaligem Durchgang zu über 99%.

cis- und trans-1-t-Butyloxy-buten-(1) (Butenyl-t-butyl-äther) ⁸⁸

synthetisierte H. MAYR ²³ nach Verfahren D. Das Isomerengemisch (cis:trans = 67:33) mit dem Sdp. 70-105° wurde durch präparative Gaschromatographie (90°, cis 4.7 Min., trans 5.9 Min.) zu über 98% getrennt.

cis- und trans-1-Äthoxy-3-methyl-buten-(1) (Äthyl-(3-methyl-1-butenyl)-äther ²⁹

stellte ebenfalls H. MAYR ²³ nach Verfahren B her. Das Enoläther-Gemisch (cis:trans = 74:20) mit dem Sdp. 104-110° enthielt 6% 1-Äthoxy-3-methyl-buten-(2), entstanden durch Doppelbindungsverschiebung; dieses Nebenprodukt war selbst durch präparative Gaschromatographie (80°, cis 4.8 Min., trans 6.7 Min.) kaum zu entfernen. So wurde das cis-Isomere zwar auf über 99%, das trans-Isomere jedoch nur auf 88% angereichert. Da das Nebenprodukt kein Addukt mit TCNE bildet, ließ sich auch die Kinetik der Cycloaddition des trans-Enoläthers mit TCNE durch Konzentrations-Korrektur ohne größeren Fehler messen.

cis- und trans-1-Äthoxy-n-hexen-(1) (Äthyl-hexenyl-äther) ²⁹

Verfahren B; man isolierte 81% Enoläthergemisch (cis:trans = 56:44) mit Sdp. 143-147° (Lit. ²⁹ 84%, 144-147°). Durch präparative Gaschromatographie (125°, cis 8.2 Min., trans 10.5 Min.) erhielt man die Isomeren nach zweimaligem Durchgang über 99proz. rein.

cis- und trans-1.2-Diäthoxy-äthylen

Als beste Darstellungsmethode erwies sich die Synthese nach BAGANZ, PRAEFCKE und ROST ⁸⁹. Polymeres Glyoxal gewann man durch Entwässern einer 40proz. techn. Glyoxallösung über P₂O₅. Man erhielt 65% 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Sdp.₁₂ 79-82°. Für die Chlorabspaltung mit Mg ist völlige Wasserfreiheit des Lösungsmittels (THF) und aller Reaktionspartner unbedingt erforderlich! Aktivierung des Mg mit 0.1 ml 1.2-Dibrom-äthan. 70% Eniläthergemisch (cis:trans = 1:1) mit Sdp. 132-135° (Lit. ⁸⁹ 77%, 132.5-134°). Ein Versuch der Vortrennung der Isomeren mit Hilfe der Drehbandkolonne (Badtemp. 150°) hatte nur geringen Erfolg. Selbst die Trennung des Gemisches im präparativen Gaschromatographen (110°, cis 9.8 Min., trans 11.0 Min.) war mühevoll. Reinheit der Komponenten nach 4 Durchgängen: cis 97%, trans 98%.

cis- und trans-1-Chlor-2-äthoxy-äthylen (Äthyl-2-chlorvinyl-äther)

gewann man aus Dichloracetaldehyd-diäthylacetal (SCHUCHARDT) mit ammoniakalischer Zinkstaub-Suspension ⁹⁰. Fraktionierung über eine 30 cm Vigreux-Kolonne lieferte 70% Enoläther (cis:trans = 78:22) mit dem Sdp.₈₀ 49-63° (Lit. ⁹⁰ 72%, 45-62°/80 Torr). Durch präparative Gaschromatographie bei 130° wurde das cis-Isomere in über 99proz. Reinheit angereichert. Der Enoläther ist nur bei Stabilisierung mit wenig Hydrochinon haltbar.

cis-β-Methoxy-styrol

gewann man nach MOUREAU ⁹¹ aus Phenylacetylen und Natriummethylat in 67% Ausbeute, Sdp.₁₁ 89-90°. Gaschromatographisch reinen cis-Enoläther erhielt man durch Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ (WOELM, Akt.-Stufe I, 150 g für 50 ml reines Produkt).

Phenyl-vinyl-äther

wurde durch HCl-Abspaltung aus β -Chlor-phenetol mit KOH gewonnen ⁹²; die Lit.-Vorschrift lieferte in Abwesenheit eines Lösungsmittels nur 35% Ausb. Setzt man jedoch auf 50 g (0.32 Mol) β -Chlor-phenetol (SCHUCHARDT) und 70 g Kaliumhydroxid 200ml Triäthylenglykol als Lösungsvermittler zu, so ließ sich die Ausb. des Vinyläthers auf 71% steigern; Sdp. 155-157⁰, Rektifikation über 25 cm Füllkörperkolonne.

α -Methoxy-styrol ⁹³

stellte man nach Verfahren A durch Methanol-Abspaltung aus Acetophenon-dimethylketal ⁹⁴ dar; Ausbeute 39%, Sdp.₁₁ 74-76⁰. Präparative Gaschromatographie lieferte nach zweimaligem Durchgang (140⁰, 16.1 Min.) ein zu über 98% reines Präparat.

1-Äthoxy-isobuten

bereitete man in Anlehnung an VORONKOV ⁹⁵ (Verfahren A) durch Abspaltung von Äthanol aus Isobutyraldehyd-diäthylacetal ⁹⁶ mit 85proz. H₃PO₄ in 84% Ausb., Sdp. 91-92⁰ (Lit. ⁹⁵ 84%, 91-92⁰). Fraktionierung über 25 cm Füllkörperkolonne unter Zusatz von LiAlH₄ ergab ein gaschromatographisch reines Produkt mit Sdp. 92⁰.

1-Isobutyloxy-isobuten

synthetisierte man nach ERICKSON ²⁹ (Verfahren B). Die Pyrolyseprodukte von 1-Isobutyloxy-isobutylacetat (60%) destillierten bei 110-115⁰ (Badtemp. 150⁰) über eine 50 cm Silbermantel-Vigreuxkolonne. Das Destillat neutralisierte man zur Entfernung der mit übergegangenen Essigsäure mit 10proz. Natronlauge, trocknete über Natriumsulfat und fraktionierte nach Zusatz von wenig LiAlH₄ über eine 15 cm Vigreux-Kolonne; 48% Gesamtausb., Sdp. 131-132⁰ (Lit. ²⁹ 56%, 131-132⁰).

1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1)

Die Ketalisierung von Isobutyrophenon ⁹⁷ (47%) mit Orthoameisensäure-äthylester in Äthanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff ⁹⁸ erfolgte zu 35%. Alkohol-Abspaltung nach Verfahren A mit P₂O₅ in Pyridin als Katalysator ⁹⁹ gab 70% Enoläther mit Sdp.₁₁ 94-97⁰ (Lit. 72%, 96-97⁰). Für die kinetische Messung entfernte man die letzten Spuren Ketal durch präparative Gaschromatographie.

tert.-Butyl-vinyläther

gewann man in Anlehnung an WATANABE und CONLON³¹ (Verfahren D). Eine Mischung von 74 g (1.0 Mol) tert.-Butanol, 216 g (3.0 Mol) Äthylvinyläther und 3.0 g Quecksilber(II)-acetat wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht; der Sdp. stieg während der Reaktion von 34 auf 37°. Um den Katalysator zu zerstören, fügte man nach Abkühlen 3.0 g wasserfreies Kaliumcarbonat hinzu. Da man in diesem Fall das Gleichgewicht des Alkohol-Austausches nicht durch Entfernen eines flüchtigen Reaktionsproduktes in die gewünschte Richtung verschieben konnte, fiel das Rohprodukt nach vorsichtigem Abdestillieren des überschüssigen Äthyl-vinyläthers über eine 50 cm Füllkörperkolonne (hohes Rücklaufverhältnis!) nur zu ca. 9% an. Reinigung durch präparative Gaschromatographie.

Keten-diäthylacetal

ist nach McELVAIN und KUNDIGER¹⁰⁰ zugänglich. Die HBr-Abspaltung aus β -Brom-acetaldehyd-diäthylacetal¹⁰¹ (20%) mit Kalium-tert.-butylat ergab 24% Ausb. mit Sdp.₁₅₀ 80-81° (50 cm Silbermantel-Vigreuxkolonne, Badtemp. 120-140°). Aufbewahrung des reinen Präparates bei -35°.

2-Äthoxy-propen

bereitete man nach CLAISEN¹⁰² (Verfahren A). Die Pyrolyse von Aceton-diäthylketal¹⁰³ (62%) unter der Einwirkung des Katalysators P₂O₅/Isochinolin (Lit.¹⁰²) ergab 86% Enol-äther mit Sdp. 62-63° (Lit.¹⁰² 83%, 59-62°). Man erhielt nach Rektifikation über eine 15 cm Vigreux-Kolonne unter Zusatz von LiAlH₄ ein gaschromatographisch reines Produkt.

2,3-Dihydrofuran

2,5-Dihydrofuran (SCHUCHARDT) wurde basenkatalytisch zum 2,3-Isomeren umgelagert¹⁰⁴. 154 g (2.20 Mol) 2,5-Dihydrofuran erhitzte man mit 130 g (2.32 Mol) KOH in 500 ml tert.-Butanol 8 Stdn. in einem 2 l Standautoklaven auf 180-195° (Druckanstieg bis auf 28 at); über eine 75 cm Füllkörperkolonne destillierten bei 54-55° 8.5 g (6%) Rohprodukt, das noch durch präparative Gaschromatographie (32°, 11.8 Min.) gereinigt wurde.

1-Äthoxy-cyclohexen ¹⁰⁵

bereitete man nach Verfahren A. Aus 100 g (0.58 Mol) Cyclohexanon-diäthylketal ¹⁰⁵ (58%) erhielt man mit 1 g p-Toluolsulfonsäure an der 75 cm Füllkörperkolonne bei 54-55°/13 Torr 45 g (62%) Enoläther, der laut Gaschromatogramm rein war (Lit. ¹⁰⁵ 47-48°/8 Torr, 87%).

1-Äthoxy-cyclopenten

synthetisierte man wie 1-Äthoxy-cyclohexen nach Verfahren A durch Äthanol-Abspaltung aus 74 g (0.47 Mol) Cyclopentanon-diäthylketal mit 1.0 g p-Toluolsulfonsäure. Über eine 75 cm Füllkörperkolonne destillierten bei 129-132° (Badtemp. 150°) 24 g (46%) Enoläther.

2,3-Dihydro-1,4-dioxin (Dioxen) ¹⁰⁶

Die Chlorierung des Dioxans bei 90° lieferte nach 16 Stdn. 72% 2,3-Dichlor-dioxan mit Sdp.₁₁ 79-81° (Lit. ¹⁰⁶ 61%). Umsetzung mit MgJ₂ in absol. Äther führte in 35% Ausb. zum cyclischen Enoläther mit Sdp. 92-94°.

H. Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an verschiedene Enoläther

Allgemeine Arbeitstechnik

Eine Lösung von TCNE in dem betreffenden Solvens (meist Methylenchlorid) versetzte man bei Raumtemp. mit 1 bis 2 Äquivalenten Enoläther. Nach Entfärbung des EDA-Komplexes zog man das Lösungsmittel und möglichst auch den überschüss. Enoläther im Wasserstrahl- oder Hochvak. (je nach Flüchtigkeit) unter geringem Erwärmen im Wasserbad (bis 50°) ab. Das verbleibende Rohprodukt (oft gelb bis braun gefärbt) nahm man in wenig auf 40° angewärmtes Chloroform oder Dichloräthan auf und gab insgesamt die 2-5fache Menge Cyclohexan langsam (oft in kleineren Portionen und mit halbstündigen Pausen) hinzu. Beim Abkühlen kristallisierte das Cycloaddukt langsam aus. Nach zwei- bis dreimaligem Wiederholen dieser Operation erhielt man meist ein analysenreines, farbloses Präparat.

Man vermeide Umkristallisieren bei höherer Temperatur, da dies mit weitgehender Zersetzung der in Lösung thermolabilen Cyclobutane verbunden ist.

Jede Änderung dieser allgemeinen Versuchsvorschrift wird im folgenden eigens vermerkt. Die bei den jeweiligen EDA-Komplexen angegebenen Absorptionen beziehen sich auf $\lambda_{\max}$ in Cyclohexan.

1. Einfache Vinyläther

a) 1-Äthoxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (4)

Die Reaktion von 959 mg (7.48 mMol) TCNE in 150 ml Methylenchlorid mit 1.06 g (14.7 mMol) Äthyl-vinyläther war nach ca. 30 Min. bei Raumtemp. beendet, wie das Verschwinden des orangeroten EDA-Komplexes (420 nm) lehrte. Man erhielt 1.49 g (97%) Rohprodukt mit Zers.-P. 130–133° und nach Umlösen 1.17 g (78%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 135–137°.

IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2254, C–O 1037 und 1131/cm.

NMR (Benzonitril): Die Cyclobutanprotonen bilden ein ABX-System, das mit Hilfe des Computerprogramms LAME¹⁰⁷ berechnet und durch Iteration simuliert wurde:

1-H τ 4.88, 2-H_A 6.33, 2-H_B 6.71, $J_{2A,1} = 7.1$ Hz, $J_{2B,1} = 8.7$ Hz, $J_{2A,2B} = 13.5$ Hz; CH₃ t 8.72, OCH₂ q 6.12 mit $J = 7.1$ Hz.

(HK1 I/II)	4.039 mg Substanz,	8.906 mg CO ₂ ,	1.380 mg H ₂ O
	1.834 mg Substanz,	0.470 ccm N ₂ bei 24° und 715 Torr	
C ₁₀ H ₈ N ₄ O (200.2)	Ber.	C 59.99	H 4.03 N 27.99
	Gef.	C 60.18	H 3.82 N 27.71

b) 1-n-Butyloxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (5)

Der orangerote EDA-Komplex (424 nm) aus 1.28 g (10.0 mMol) TCNE und 3.40 g (34.0 mMol) n-Butyl-vinyläther in 10 ml Tetrahydrofuran war nach 4 Min. bei Raumtemp. entfärbt. 98% Rohprodukt; rein 1.90 g (83%) farblose Kristallnadeln mit Schmp. 89–90°.

IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2246, C–O 1123 und 1130/cm.

NMR: siehe Abb. 5

(2b I/II)	4.406 mg Substanz,	10.244 mg CO ₂ ,	2.140 mg H ₂ O
	1.950 mg Substanz,	0.439 ccm N ₂ bei 24° und 720 Torr	
C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30 N 24.55
	Gef.	C 63.45	H 5.43 N 24.49

c) 1-tert.-Butyloxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (6)

Aus 192 mg (1.50 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid mit 158 mg (1.57 mMol) tert.-Butyl-vinyläther in 1 Min. bei Raumtemp.; orangegelber EDA-Komplex (436 nm); 95% Rohprodukt; rein 300 mg (88%) mit Zers.-P. 123-124°.

IR (KBr): C≡N 2240, C-O 1138 und 1168/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H dd τ 5.10, 2-H_A d 6.76 mit $J_{2A,1} = 7.8$ Hz, 2-H_B d 6.81 mit $J_{2B,1} = 9.1$ Hz; C(CH₃)₃ s 8.65.

(56 I/II)	4.164 mg Substanz,	9.623 mg CO ₂ ,	1.970 mg H ₂ O		
	1.905 mg Substanz,	0.431 ccm N ₂ bei 26°	und 713 Torr		
	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 24.55
		Gef.	C 63.07	H 5.29	N 24.23

d) 3.3.4.4-Tetracyan-1-cyclohexyloxy-cyclobutan (7)

340 mg (2.65 mMol) TCNE in 20 ml Äthylacetat gaben mit 390 mg (3.10 mMol) Cyclohexyl-vinyläther in 2 Min. bei Raumtemp. über orangegelben EDA-Komplex (434 nm) 98% Rohprodukt; rein farblose Nadelchen 450 mg (67%) mit Schmp. 91-93°.

IR (KBr): C≡N 2242, C-O 1123 und 1150/cm.

NMR (Benzonitril): Die Cyclobutanprotonen bei 1-H dd τ 4.78, 2-H_A dd 6.15 und 2-H_B dd 6.75 bilden ein ABX-System mit $J_{1,2A} = 7.7$ Hz, $J_{1,2B} = 9.2$ Hz, $J_{2A,2B} = 13.4$ Hz.

(71 I/II)	3.600 mg Substanz,	8.757 mg CO ₂ ,	1.850 mg H ₂ O		
	1.206 mg Substanz,	0.243 ccm N ₂ bei 25°	und 729 Torr		
	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O (254.3)	Ber.	C 66.12	H 5.55	N 22.04
		Gef.	C 66.39	H 5.75	N 22.14

e) 3.3.4.4-Tetracyan-1-phenoxy-cyclobutan (8)

404 mg (3.15 mMol) TCNE reagierten in 10 ml Acetonitril langsam mit 415 mg (3.42 mMol) Phenyl-vinyläther bei Raumtemp. über orangeroten EDA-Komplex (464 nm); die Reaktion wurde nach 2 Tagen wegen fortschreitender Zersetzung des Adduktes abgebrochen. Farblose Blättchen, 220 mg (28%) mit Zers.-P. ab 125°.

IR (KBr): C≡N 2243, C-O 1215 und 1225, C₆H₅-Wagging 682 und 740/cm.

NMR (Benzonitril): ABX-System der Ringprotonen für 1-H dd τ 4.06, 2-H_A dd 6.01 und 2-H_B dd 6.41; $J_{1,2A} = 5.7$ Hz, $K_{1,2B} = 10.3$ Hz, $J_{2A,2B} = 13.9$ Hz.

(72 I/II)	3.432 mg Substanz,	8.477 mg CO ₂ ,	0.990 mg H ₂ O			
	2.257 mg Substanz,	0.461 ccm N ₂ bei 25 ⁰ und 725 Torr				
	C ₁₄ H ₈ N ₄ O (248.2)	Ber.	C 67.73	H 3.25	N 22.57	
		Gef.	C 67.41	H 3.23	N 22.32	

2. cis,trans-isomere β -substituierte Vinyläther

a) 3.3,4,4-Tetracyan-1r-methoxy-2c-methyl-cyclobutan (10)

815 mg (6.36 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid reagierten mit 804 mg (11.1 mMol) Methyl-cis-propenyl-äther (99.5proz.) in 30 Min. bei Raumtemp. über roten EDA-Komplex (Enoläther-Gemisch 466 nm) zu 100% Rohprodukt (einschließlich 6% trans-Addukt) mit Schmp. 110-112⁰; nach Umlösen 818 mg (64%) farblose, verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 122-123⁰.

IR (KBr): C $\equiv$ N 2260, C-O 1031, 1070, 1107 und 1154/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.34 mit J_{1,2} = 7.7 Hz; OCH₃ s 6.31, 2-H m (4 Signale separiert) 6.36, 2-CH₃ d 8.47 mit J = 7.5 Hz.

(HK 8 I/II)	5.296 mg Substanz,	11.672 mg CO ₂ ,	1.910 mg H ₂ O			
	2.251 mg Substanz,	0.579 ccm N ₂ bei 25 ⁰ und 725 Torr				
	C ₁₀ H ₈ N ₄ O (200.2)	Ber.	C 59.99	H 4.03	N 27.99	
		Gef.	C 60.15	H 4.04	N 28.11	

b) 3.3,4,4-Tetracyan-1r-methoxy-2t-methyl-cyclobutan (11)

Eine Lösung von 613 mg (4.78 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid ergab mit 533 mg (7.39 mMol) Methyl-trans-propenyl-äther (99.3proz.) nach 90 Min. bei Raumtemp. über roten EDA-Komplex 98% Rohprodukt (einschließlich 5% cis-Addukt) mit Zers.-P. 99-102⁰. Nach Umlösen 748 mg (78%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 108-109⁰.

IR (KBr): C $\equiv$ N 2243, C-O 1157 und 1180/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.78 mit J_{1,2} = 9.6 Hz, OCH₃ s 6.37, 2-H dq 6.64, 2-CH₃ d 8.44 mit J = 6.7 Hz.

(HK 11,12)	3.888 mg Substanz,	8.565 mg CO ₂ ,	1.390 mg H ₂ O			
	2.001 mg Substanz,	0.500 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 729 Torr				
	C ₁₀ H ₈ N ₄ O (200.2)	Ber.	C 59.99	H 4.03	N 27.99	
		Gef.	C 60.12	H 4.00	N 27.55	

c) 1r-Äthoxy-3.3.4.4-tetracyan-2c-methyl-cyclobutan (12)

625 mg (4.88 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid reagierten mit 619 mg (7.18 mMol) Äthyl-cis-propenyl-äther (99.3proz.) in 4 Min. bei Raumtemp. über roten EDA-Komplex (Enoläther-Gemisch 472 nm) zu 97% Rohprodukt (einschließlich 5% trans-Addukt) mit Zers.-P. 100-105°. Nach Umlösen 698 mg (67%) farblose, verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 108-109°.

IR (KBr): C≡N 2250, C-O 1043, 1110 und 1179/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.27 mit J_{1,2} = 7.6 Hz, 2-H m 6.20, 2-CH₃ d 8.54 mit J = 7.6 Hz, OCH₂CH₃ q 6.33 und t 8.66 mit J = 7.0 Hz.

(HK 7 I/II)	3.047 mg Substanz,	6.930 mg CO ₂ ,	1.270 mg H ₂ O				
	2.018 mg Substanz,	0.485 ccm N ₂ bei 26 ⁰ und 720 Torr					
	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber.	C 61.67	H 4.71	N 26.16		
		Gef.	C 62.07	H 4.66	N 25.99		

d) 1r-Äthoxy-3.3.4.4-tetracyan-2t-methyl-cyclobutan (13)

Die Reaktion von 303 mg (2.36 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid mit 277 mg (3.21 mMol) Äthyl-trans-propenyl-äther (99.3proz.) verlief über einen roten EDA-Komplex und war nach 20 Min. bei Raumtemp. beendet. 496 mg (98%) Rohprodukt (einschließlich 6% cis-Addukt) mit Schmp. 76-78°; rein 354 mg (70%) farblose Nadeln mit Schmp. 84.5-85°.

IR (KBr): C≡N 2245, C-O 1020, 1155 und 1170/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.73 mit J_{1,2} = 9.2 Hz, 2-H dq 6.64, 2-CH₃ d 8.47 mit J = 6.8 Hz, OCH₂CH₃ q 6.20 und t 8.67 mit J = 7.0 Hz.

(HK 9 I/II)	3.569 mg Substanz,	8.082 mg CO ₂ ,	1.490 mg H ₂ O				
	1.786 mg Substanz,	0.423 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 720 Torr					
	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber.	C 61.67	H 4.71	N 26.16		
		Gef.	C 61.80	H 4.67	N 25.79		

e) 3.3.4.4-Tetracyan-2r-methyl-1c-n-propyloxy-cyclobutan (14)

Die Lösung von 830 mg (6.48 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid reagierte mit 955 mg (9.53 mMol) cis-Propenyl-n-propyl-äther (99.6proz.) in 15 Sek. bei Raumtemp. über einen rosa EDA-Komplex (478 nm) zu 1.32 g (96%) Rohprodukt mit Schmp. 81-85°. Nach Umlösen 1.27 g (86%) farblose Nadeln mit Schmp. 87-88°.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2244, $C-O$ 1070 und 1165/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.23 mit $J_{1,2} = 7.5$ Hz, 2-H m 6.29, 2- CH_3 d 8.46 mit $J = 7.5$ Hz, $OCH_2CH_2CH_3$ t 6.30 mit $J = 6.5$ Hz und m 8.06-8.64 und t 8.98 mit $J = 6.5$ Hz.

(21 I/II)	3.316 mg Substanz,	7.674 mg CO_2 ,	1.570 mg H_2O		
	1.916 mg Substanz,	0.429 ccm N_2 bei 26° und 720 Torr			
$C_{12}H_{12}N_4O$ (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 24.55	
	Gef.	C 63.16	H 5.30	N 24.22	

f) 3.3.4.4-Tetracyan-2r-methyl-1t-n-propyloxy-cyclobutan (15)

605 mg (4.72 mMol) TCNE in 70 ml Methylenchlorid ergaben mit 755 mg (7.54 mMol) trans-Propenyl-n-propyl-äther (99.5proz.) nach 15 Sek. bei Raumtemp. über rosaroten EDA-Komplex 97% öliges Rohprodukt. Das Addukt ist so instabil, daß es nicht kristallin gefaßt werden konnte. Hochvak.-Destillation oder Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Al_2O_3) führten zur Zersetzung. Bläßgelbes Öl 914 mg (85%), NMR-rein, nur wenige Stdn. in der Kälte haltbar.

IR (Film): $C\equiv N$ 2250, $C-O$ 1022, 1155 und 1170/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.68 mit $J_{1,2} = 9.2$ Hz, 2-H dq 6.48, 2- CH_3 d 8.45 mit $J = 6.7$ Hz, $OCH_2CH_2CH_3$ t 6.31 mit $J = 6.5$ Hz und m 8.10-8.73 und t 8.98 mit $J = 6.5$ Hz.

g) 2r-Äthyl-3.3.4.4-tetracyan-1c-methoxy-cyclobutan (16)

471 mg (3.68 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierten mit 328 mg (3.81 mMol) cis-1-Butenyl-methyl-äther (99.5proz.) in 8 Stdn. bei Raumtemp. über roten EDA-Komplex (480 nm) zu 96% Rohprodukt. Nach Umlösen 690 mg (88%) verfilzte Kristalle mit Zers.-P. 136-137°.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2250, $C-O$ 1079, 1100 und 1125/cm.

NMR-Spektrum siehe Abb. 6.

(59 I/II)	3.310 mg Substanz,	7.439 mg CO_2 ,	1.410 mg H_2O		
	1.855 mg Substanz,	0.443 ccm N_2 bei 25° und 709 Torr			
$C_{11}H_{10}N_4O$ (214.2)	Ber.	C 61.67	H 4.71	N 26.16	
	Gef.	C 61.33	H 4.77	N 25.52	

h) 2r-Äthyl-3.3.4.4-tetracyan-1t-methoxy-cyclobutan (17)

Die Lösung von 432 mg (3.36 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierte mit 288 mg (3.34 mMol) trans-1-Butenyl-methyl-äther (99.5proz.) in 8 Stdn. bei Raumtemp.

über roten EDA-Komplex (464 nm) zu 95% Rohprodukt; rein 520 mg (72%) farblose Nadeln mit Schmp. 113-114°.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2245, $C-O$ 1155 und 1178/cm.

NMR-Spektrum siehe Abb. 7.

(60 I/II)	3.496 mg Substanz,	7.898 mg CO_2 ,	1.500 mg H_2O				
	2.223 mg Substanz,	0.530 ccm N_2 bei 27° und 726 Torr					
	$C_{11}H_{10}N_4O$ (214.2)	Ber.	C 61.67	H 4.71	N 26.16		
		Gef.	C 61.66	H 4.80	N 25.91		

i) 1r-Äthoxy-2c-äthyl-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (18)

Der rosa EDA-Komplex (484 nm) aus 780 mg (6.10 mMol) TCNE und 610 mg (6.10 mMol) Äthyl-cis-butenyl-äther (99.6proz.) in 150 ml Methylenchlorid war nach 20 Min. bei Raumtemp. entfärbt. 98% Rohprodukt; rein 710 mg (51%) farblose Nadelchen mit Schmp. 112-113°.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2256, $C-O$ 1070, 1102 und 1110/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.30 mit $J_{1,2} = 7.1$ Hz, 2-H m (4 Signale separiert) 6.60, OCH_2CH_3 als ABX_3 -System mit AB-Teil m 5.83-6.43 und CH_3 t 8.65 mit $J = 7.0$ Hz, CH_2CH_3 m (4 Signale erkennbar) 8.08 und t 8.94 mit $J = 7.0$ Hz.

(50a I/II)	3.407 mg Substanz,	7.917 mg CO_2 ,	1.550 mg H_2O				
	1.894 mg Substanz,	0.426 ccm N_2 bei 26° und 722 Torr					
	$C_{12}H_{12}N_4O$ (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 24.55		
		Gef.	C 63.42	H 5.09	N 24.39		

j) 1r-Äthoxy-2t-äthyl-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (19)

Die Reaktion von 497 mg (3.88 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid mit 406 mg (4.05 mMol) Äthyl-trans-butenyl-äther (99.5proz.) war nach 60 Min. bei Raumtemp. beendet, wie das Verschwinden des rotvioletteten EDA-Komplexes (476 nm) lehrte. Man erhielt 860 mg (97%) Rohprodukt mit Schmp. 114-115°; nach Umlösen 570 mg (64%) farblose Nadeln mit Schmp. 116-117°.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2250, $C-O$ 1033, 1090, 1148 und 1170/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.69 mit $J_{1,2} = 9.1$ Hz, 2-H dt 6.81 mit $J = 8.0$ Hz, OCH_2CH_3 q 6.22 und t 8.66 mit $J = 7.0$ Hz, CH_2CH_3 m 8.10 und t 8.92 mit $J = 7.3$ Hz.

(53 I/II)	3.369 mg Substanz,	7.830 mg CO ₂ ,	1.620 mg H ₂ O			
	1.550 mg Substanz,	0.353 ccm N ₂ bei 26° und 715 Torr				
	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 24.55	
		Gef.	C 63.43	H 5.38	N 24.46	

k) 2r-Äthyl-3.3.4.4-tetracyan-1c-isopropoxy-cyclobutan (20)

280 mg (2.19 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierten mit 250 mg (2.19 mMol) cis-Butenyl-isopropyl-äther (99.5proz.) in 10 Min. bei Raumtemp. über rotvioletten EDA-Komplex (486 nm) zu 520 mg (97%) Rohprodukt. Nach Umlösen 410 mg (77%) verfilzte Kristalle mit Schmp. 105–107°.

IR (KBr): C≡N 2248, C–O 1063 und 1095/cm.

NMR-Spektrum siehe Abb. 8.

(64 I/II)	3.455 mg Substanz,	8.155 mg CO ₂ ,	1.790 mg H ₂ O			
	1.688 mg Substanz,	0.364 ccm N ₂ bei 27° und 715 Torr				
	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O (242.3)	Ber.	C 64.44	H 5.82	N 23.13	
		Gef.	C 64.42	H 5.80	N 23.16	

l) 2r-Äthyl-3.3.4.4-tetracyan-1t-isopropoxy-cyclobutan (21)

Aus 274 mg (2.14 mMol) TCNE und 244 mg (2.14 mMol) trans-Butenyl-isopropyl-äther (98proz.) in 100 ml Methylenchlorid erhielt man in 10 Min. bei Raumtemp. über roten EDA-Komplex (476 nm) 98% Rohprodukt. Nach Umlösen 380 mg (73%) farblose Nadeln mit Schmp. 83–84°.

IR (KBr): C≡N 2243, C–O 1145/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.60 mit J_{1,2} = 9.1 Hz, 2-H dt 6.81 mit J_{2,CH₂} = 7.2 Hz, 2-Äthyl als m 8.07 und t 8.92 mit J = 7.0 Hz. In der Isopropoxy-Gruppe sind CH₃ wegen Chiralitätszentrum am C-1 anisochron: d 8.66 und d 8.72 mit J = 6.0 Hz, CH m 6.07.

(65 I/II)	4.750 mg Substanz,	11.196 mg CO ₂ ,	2.480 mg H ₂ O			
	2.228 mg Substanz,	0.480 ccm N ₂ bei 26° und 709 Torr				
	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O (242.3)	Ber.	C 64.44	H 5.82	N 23.13	
		Gef.	C 64.33	H 5.84	N 22.94	

m) 2r-Äthyl-1c-tert.-butyloxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (22)

246 mg (1.92 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierten mit 246 mg (1.92 mMol) cis-1-Butenyl-tert.-butyl-äther (99.4proz.) in 2 Min. bei Raumtemp. über rotvioletten

EDA-Komplex zu 480 mg (98%) Rohprodukt. Nach Umlösen 220 mg (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 97-98°.

IR (KBr): $C \equiv N$ 2241, $C-O$ 1108 und 1160/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.09 mit $J_{1,2} = 7.9$ Hz, 2-H dt (4 Signale separiert) 6.63, 2-Äthyl als m 8.01 mit $J_{2,CH_2} = 7.5$ Hz und t 8.90 mit $J = 7.0$ Hz, $C(CH_3)_3$ s 8.66.

(66 I/II)	3.050 mg Substanz,	7.324 mg CO_2 ,	1.690 mg H_2O				
	1.816 mg Substanz,	0.361 ccm N_2 bei 24° und 722 Torr					
	$C_{14}H_{16}N_4O$ (256.3)	Ber.	C 65.60	H 6.29	N 21.86		
		Gef.	C 65.53	H 6.20	N 21.70		

n) Versuch mit trans-1-Butenyl-tert.-butyl-äther

Der rote EDA-Komplex aus 215 mg (1.67 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid und 216 mg (1.68 mMol) trans-1-Butenyl-tert.-butyl-äther (99.0proz.) war nach 1 Min. bei Raumtemp. entfärbt. Man isolierte 430 mg (100%) gelbbraunes, uneinheitliches Öl: im NMR-Spektrum kein Hinweis auf Cycloaddukt, ausschließlich Zersetzungsprodukte.

o) 1r-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2c-isopropyl-cyclobutan (23)

Die Reaktion von 300 mg (2.34 mMol) TCNE mit 300 mg (2.63 mMol) Äthyl-(3-methyl-cis-butenyl)-äther (99.0proz.) in 100 ml Methylenchlorid war nach ca. 4 Tagen beendet, wie das Verschwinden des schwach rosafarbenen EDA-Komplexes (484 nm) lehrte.

94% Rohprodukt; rein 350 mg (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 148-149°.

IR (KBr): $C \equiv N$ 2250, $C-O$ 1110 und 1160/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1-H d τ 5.40 mit $J_{1,2} = 6.3$ Hz, 2-H dd 6.87 mit $J_{2,CH} = 11.0$ Hz; OCH_2CH_3 als ABX_3 System m 5.72-6.45 (AB) und t 8.65 mit $J = 7.0$ Hz; CH_3 des 2-Iso-propyl anisochron: d 8.92 und d 9.04 mit $J = 8.0$ Hz.

(54 I/II)	3.687 mg Substanz,	8.714 mg CO_2 ,	1.860 mg H_2O				
	1.475 mg Substanz,	0.312 ccm N_2 bei 25° und 725 Torr					
	$C_{13}H_{14}N_4O$ (242.3)	Ber.	C 64.44	H 5.82	N 23.13		
		Gef.	C 64.50	H 5.65	N 23.11		

p) 1r-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2t-isopropyl-cyclobutan (24)

Die Lösung von 335 mg (2.61 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid ergab mit 327 mg (2.86 mMol) Äthyl-(3-methyl-trans-butenyl)-äther (88proz.) einen intensiv rotvioletten

EDA-Komplex (502 nm), der nach 3 Stdn. verblaßt war. Die Aufarbeitung lieferte 92% öliges Rohprodukt, das nicht kristallin zu fassen war; im NMR-Spektrum neben den Addukt-Signalen die vieler Zersetzungsprodukte.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.65 mit $J_{1,2} = 9.4$ Hz, 2-H dd 7.10 mit $J_{2,CH} = 10.0$ Hz, OCH₂CH₃ q 6.21 und t 8.67 mit $J = 7.0$ Hz; CH₃ des 2-Isopropyl anisochron: d 8.91 und d 8.97 mit $J = 6.0$ Hz.

q) 1r-Äthoxy-2c-n-butyl-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (25)

292 mg (2.28 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierten mit 301 mg (2.35 mMol) Äthyl-cis-1-hexenyl-äther (99.6proz.) in 30 Min. bei Raumtemp. über rotvioletten EDA-Komplex (480 nm) zu 100% Rohprodukt. Umlösen ergab 340 mg (58%) farblose Nadeln mit Schmp. 97-98°.

IR (KBr): C $\equiv$ N 2250, C-O 1075, 1110 und 1157/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.32 mit $J_{1,2} = 7.0$ Hz, 2-H m 6.14, OCH₂CH₃ q 6.51 und t 8.65 mit $J = 7.0$ Hz, n-Butyl-CH₃ t 9.04.

(W1 I/II)	3.940 mg Substanz,	9.452 mg CO ₂ ,	2.180 mg H ₂ O		
	1.720 mg Substanz,	0.343 ccm N ₂ bei 23° und 721 Torr			
C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O (256.3)	Ber.	C 65.60	H 6.29	N 21.86	
	Gef.	C 65.47	H 6.19	N 21.82	

r) 1r-Äthoxy-2t-n-butyl-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (26)

Aus 298 mg (2.33 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid und 303 mg (2.36 mMol) Äthyl-trans-1-hexenyl-äther (99.0proz.) entstand ein roter EDA-Komplex (470 nm), der sich nach 20 Min. bei Raumtemp. entfärbte. 98% Rohprodukt; langsames Einengen einer gesättigten Cyclohexanlösung lieferte 280 mg (47%) rautenförmige Blättchen mit Schmp. 78-79°.

IR (KBr): C $\equiv$ N 2245, C-O 1044 und 1144/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.72 mit $J_{1,2} = 9.0$ Hz, 2-H dt 6.74, OCH₂CH₃ q 6.21 und t 8.65 mit $J = 7.0$ Hz, n-Butyl-CH₃ t 9.04.

(W2 I/II)	4.273 mg Substanz,	10.263 mg CO ₂ ,	2.410 mg H ₂ O		
	1.634 mg Substanz,	0.325 ccm N ₂ bei 24° und 715 Torr			
C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O (256.3)	Ber.	C 65.60	H 6.29	N 21.86	
	Gef.	C 65.55	H 6.31	N 21.51	

s) cis-1.2-Diäthoxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (27)

Die Reaktion von 272 mg (2.12 mMol) TCNE mit 272 mg (2.34 mMol) cis-1.2-Diäthoxy-äthylen (99.0proz.) in 100 ml Methylenchlorid war nach ca. 6 Tagen beendet, wie das Verschwinden des intensiv kornblumenblauen EDA-Komplexes (540 nm) lehrte. Man isolierte 92% Rohprodukt; rein 410 mg (79%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 137-139°. IR (KBr): C≡N 2240, C-O 1030, 1094 und 1184/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H und 2-H s τ 5.22, OCH₂CH₃ q 6.11 und t 8.63 mit J = 7.0 Hz.

(58 I/II)	3.980 mg Substanz,	8.675 mg CO ₂ ,	1.750 mg H ₂ O				
	1.484 mg Substanz,	0.314 ccm N ₂ bei 26° und 720 Torr					
	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ (244.3)	Ber.	C 59.01	H 4.95	N 22.94		
		Gef.	C 59.49	H 4.92	N 22.88		

t) trans-1.2-Diäthoxy-3.3.4.4-tetracyan-cyclobutan (28)

Aus 232 mg (1.81 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid und 232 mg (2.00 mMol) trans-1.2-Diäthoxy-äthylen (98.0proz.) entstand ein rotvioletter EDA-Komplex (530 nm), der sich nach 1 Tag bei Raumtemp. entfärbte. Die Aufarbeitung ergab 95% Rohprodukt; nach Umlösen 410 mg (93%) farblose Kristalle mit Schmp. 110-112°.

IR (KBr): C≡N 2243, C-O 1024, 1106 und 1182/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H und 2-H s τ 5.45, OCH₂CH₃ q 6.13 und t 8.65 mit J = 7.0 Hz.

(57 I/II)	3.630 mg Substanz,	7.885 mg CO ₂ ,	1.590 mg H ₂ O				
	1.820 mg Substanz,	0.390 ccm N ₂ bei 27° und 720 Torr					
	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ (244.3)	Ber.	C 59.01	H 4.95	N 22.94		
		Gef.	C 59.28	H 4.90	N 23.10		

u) 3.3.4.4-Tetracyan-1r-methoxy-2c-phenyl-cyclobutan (29)

Die Reaktion von 1.28 g (10.0 mMol) TCNE mit 1.70 g (13.0 mMol) cis-β-Methoxystyrol in 10 ml Tetrahydrofuran (blauvioletter EDA-Komplex, 580 nm) wurde wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nach 3 Tagen abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab 1.50 g (58%) verfilzte Kristalle mit Schmp. 165-167°.

IR (KBr): C≡N 2246, C-O 1090 und 1130, C₆H₅-Wagging 690, 734 und 765/cm.

NMR (Aceton): 1-H und 2-H als AB-System τ 4.54 und 4.74 mit J = 7.0 Hz, OCH₃ s 6.23, C₆H₅ m 2.4.

(4 I/II)	2.800 mg Substanz,	7.039 mg CO ₂ ,	0.970 mg H ₂ O		
	1.814 mg Substanz,	0.348 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 726 Torr			
	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O (262.3)	Ber.	C 68.69	H 3.84	N 21.37
		Gef.	C 68.60	H 3.88	N 21.06

v) 3.3.4.4-Tetracyan-2r-methyl-1t-p-methoxyphenyl-cyclobutan (30)

Die Lösung von 1.28 g (10.0 mMol) TCNE in 10 ml Tetrahydrofuran reagierte mit 1.80 g (12.1 mMol) Anethol in 8 Stdn. bei Raumtemp. über dunkelblauen EDA-Komplex (625 nm) zu 99% Rohprodukt. Nach Umlösen 2.30 g (84%) farblose Nadeln mit Schmp. 133-135⁰.

IR (KBr): C≡N 2250, C-O 1031 und 1183, C₆H₅-Wagging 687, 740, 759, 812 und 844/cm.
NMR (CDCl₃): 1-H d τ 6.10 mit J_{1,2} = 9.0 Hz, OCH₃ s 6.15, 2-CH₃ d 8.47 mit J = 6.1 Hz, C₆H₄ m 2.8.

(5 I/II)	3.161 mg Substanz,	8.094 mg CO ₂ ,	1.210 mg H ₂ O		
	2.158 mg Substanz,	0.410 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 720 Torr			
	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O (276.29)	Ber.	C 69.55	H 4.38	N 20.28
		Gef.	C 69.88	H 4.28	N 20.67

3. Weitere offenkettige Enoläther

a) 1-Äthoxy-3.3.4.4-tetracyan-2.2-dimethyl-cyclobutan (31)

1.28 g (10.0 mMol) TCNE reagierten in 10 ml Tetrahydrofuran mit 2.00 g (20.0 mMol) 1-Äthoxy-isobuten über rosa EDA-Komplex (510 nm) in 15 Min. zu 96% Rohprodukt; rein 1.95 g (86%) farblose Kriställchen mit Schmp. 120-121⁰.

IR (KBr): C≡N 2240, C-O 1032, 1104, 1145 und 1190/cm.

NMR-Spektrum siehe Abb. 9.

(3 I/II)	3.710 mg Substanz,	8.617 mg CO ₂ ,	1.790 mg H ₂ O		
	1.983 mg Substanz,	0.441 ccm N ₂ bei 26 ⁰ und 722 Torr			
	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber.	C 63.14	H 5.30	N 24.55
		Gef.	C 63.38	H 5.40	N 24.12

b) 1-Isobutyloxy-3.3.4.4-tetracyan-2.2-dimethyl-cyclobutan (32)

Man erhielt aus 387 mg (3.02 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid und 393 mg (3.06 mMol) 1-Isobutyloxy-isobuten über rotviolettten EDA-Komplex (520 nm) nach

90 Min. bei Raumtemp. 98% gelbes Öl als Rohprodukt. Nach mehreren Tagen kristallisierten 440 mg (57%) kleine Nadelchen mit Schmp. 61-62°. Geringe Kristallisationsneigung bei Umlösen in Chloroform/Cyclohexan.

IR (KBr): C≡N 2242, C-O 1019, 1117, 1142 und 1188/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H s τ 5.65, 2-CH₃ s 8.40 und s 8.43; OCH₂ wegen Chiralitätszentrum an C-1 anisochron: ABX-System mit H_A 6.42, H_B 6.62, J_{AX} = 6.4 Hz, J_{BX} = 5.6 Hz, J_{AB} = 8.6 Hz; Isopropyl-CH₃ d 9.01 mit J = 6.5 Hz.

(52 I/II)	3.096 mg Substanz,	7.463 mg CO ₂ ,	1.780 mg H ₂ O				
	1.834 mg Substanz,	0.368 ccm N ₂ bei 26° und 728 Torr					
	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O (256.3)	Ber.	C 65.60	H 6.29	N 21.86		
		Gef.	C 65.79	H 6.43	N 21.94		

c) 1-Äthoxy-3.3.4.4-tetracyan-2.2-dimethyl-1-phenyl-cyclobutan (33)

Die Lösung aus 503 mg (3.92 mMol) TCNE in 150 ml Methylenchlorid reagierte mit 931 mg (5.29 mMol) 1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1) über veilchenblauen EDA-Komplex (555 nm) in 60 Min. bei Raumtemp. zu 98% Rohprodukt mit Schmp. 118-123°. Nach Umlösen 810 mg (68%) farblose Stäbchen mit Schmp. 125-127° (beginnende Zers.).

IR (KBr): C≡N 2246, C-O 1080 und 1117, C₆H₅-Wagging 701, 710 und 767/cm.

NMR-Spektrum siehe Abb. 10.

(Si1 I/II)	4.271 mg Substanz,	11.107 mg CO ₂ ,	2.000 mg H ₂ O				
	2.340 mg Substanz,	0.400 ccm N ₂ bei 26° und 716 Torr					
	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O (304.3)	Ber.	C 71.03	H 5.30	N 18.41		
		Gef.	C 70.97	H 5.24	N 18.38		

d) Versuch mit 2-Äthoxy-propen

Die beim Zusammengeben äquimolarer Mengen 2-Äthoxy-propen und TCNE in Methylenchlorid entstandene rote Farbe des EDA-Komplexes (470 nm) verschwand schon nach etwa 1 Sek. (fast ebenso rasch bei -55°). Man isolierte ein sich schnell dunkelgrün verfärbendes, uneinheitliches (TCNE-freies) Öl: Polymerisationsprodukte des Cycloadduktes; im NMR-Spektrum kein Hinweis auf unzersetztes Cyclobutan.

Dasselbe Resultat lieferte auch 2-Äthoxy-buten-(1) bei der Reaktion mit der äquimolaren Menge TCNE in Methylenchlorid; Entfärbung des rosafarbenen EDA-Komplexes in Sekundenschnelle.

e) Keten-diäthylacetal

Verschiedene Versuche mit 300 mg (2.34 mMol) TCNE + 300-398 mg (2.59-3.43 mMol) Ketenacetal in 15 ml Äthylacetat, 100 ml Methylenchlorid, 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (heterogene Reaktion), 15 ml Äthylacetat bei -20° oder 15 ml Acetonitril bei -45° ergaben stets 94-99% gelbgrüne bis rotviolette Öle als Rohprodukt. Chromatographie an einer Al_2O_3 -Säule (WOELM, sauer, Aktivität I) lieferte neben braunem Harz in geringer Ausbeute instabile gelbe und rotviolette, allerdings nicht einheitliche Öle. Ein aussagekräftiges Tieftemperatur-NMR-Spektrum des bei der Cycloaddition intermediär auftretenden farblosen Niederschlages (vermeintliches Cycloaddukt 34) konnte wegen der Schwerlöslichkeit selbst in polaren Lösungsmitteln nicht erhalten werden.

f) 3.3.4.4-Tetracyan-1-methoxy-1-phenyl-cyclobutan (35)

Die Reaktion von 702 mg (5.48 mMol) TCNE mit 988 mg (7.35 mMol) α -Methoxy-styrol in 150 ml Methylenchlorid war nach 15 Sek. bei Raumtemp. beendet, wie das Verschwinden des rotvioletten EDA-Komplexes (498 nm) zeigte. Die Aufarbeitung erbrachte 98% Rohprodukt. Wegen der leichten Rückspaltung in die Komponenten erfolgte das Umlösen in Gegenwart von α -Methoxy-styrol; rein 1.09 g (76%) blaßgelbe Blättchen mit Zers.-P. $140-143^{\circ}$.

IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2250, C-O 1053, 1080, 1089 und 1117, C_6H_5 -Wagging 696, 744, 796 und 829/cm.

(HK17, 14)	3.676 mg Substanz,	9.228 mg CO_2 ,	1.340 mg H_2O
	2.292 mg Substanz,	0.451 ccm N_2 bei 24° und 720 Torr	
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (262.3)	Ber.	C 68.69	H 3.84 N 21.37
	Gef.	C 68.51	H 4.08 N 21.42

In der Chloroform-Lösung der reinen Verbindung ließ sich bereits nach wenigen Min. bei Raumtemp. freies TCNE nachweisen!

Erwärmte man die Lösung von 262 mg (1.0 mMol) reinem 35 mit 1.0 ml Äthyl-vinyl-äther (oder Äthyl-cis-propenyläther) in 40 ml Chloroform auf 40° , so entfärbte sich die rote Lösung nach ca. 30 Min. nach blaßgelb und man isolierte zu 95% (97%) das Cycloaddukt 4 (12) des zugesetzten Enoläthers.

4. Cyclische Enoläther

a) 6.6.7.7-Tetracyan-2-oxa-bicyclo[3.2.0]-heptan (36)

466 mg (3.64 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid reagierten mit 474 mg (6.77 mMol) 2.3-Dihydrofuran über orangeroten EDA-Komplex in 12 Stdn. bei Raumtemp. zu 714 mg (99%) gelbem kristallinen Rohprodukt, das in wenig Acetonitril aufgenommen und mit der fünffachen Menge Chloroform versetzt wurde. Es kristallisierten 585 mg (81%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 128-133°.

NMR (Benzonitril): tert. 1-H d τ 4.48 mit J = 6.5 Hz, 3-H₂ und tert. 5-H m (nicht aufgelöst) 5.3-5.8, 4-H₂ m 7.2-7.9.

(HK16, 13)	3.228 mg Substanz,	7.758 mg CO ₂ ,	0.850 mg H ₂ O				
	2.255 mg Substanz,	0.568 ccm N ₂ bei 25° und 723 Torr					
	C ₁₀ H ₆ N ₄ O (198.2)	Ber.	C 60.60	H 3.05	N 28.27		
		Gef.	C 60.87	H 2.95	N 27.75		

b) 7.7.8.8-Tetracyan-2-oxa-bicyclo[4.2.0]-octan (37)

Der rote EDA-Komplex (462 nm) aus 951 mg (7.43 mMol) TCNE und 915 mg (10.9 mMol) 2.3-Dihydro-4H-pyran in 150 ml Methylenchlorid war nach ca. 80 Stdn. bei Raumtemp. entfärbt. Man isolierte 1.58 g (100%) Rohprodukt mit Zers.-P. 159-164°; rein 1.27 g (81%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 170-174°.

IR (KBr): C $\equiv$ N 2250, C-O 1067, 1084, 1117 und 1132/cm.

NMR (Benzonitril bei 70°): tert. 1-H d τ 5.00 mit J = 5.8 Hz, 3-H₂ und tert. 6-H m (nicht aufgelöst) 5.5-6.7, 4-H₂ und 5-H₂ m 7.4-8.6, J_{3,3} = 12.0 Hz.

(HK5 I/II)	3.780 mg Substanz,	8.663 mg CO ₂ ,	1.330 mg H ₂ O				
	2.593 mg Substanz,	0.638 ccm N ₂ bei 26° und 716 Torr					
	C ₁₁ H ₈ N ₄ O (212.2)	Ber.	C 62.25	H 3.80	N 26.40		
		Gef.	C 62.55	H 3.94	N 26.46		

c) 1-Äthoxy-6.6.7.7-tetracyan-bicyclo[3.2.0]-heptan (38)

Aus 612 mg (4.78 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid entstanden mit 847 mg (7.54 mMol) 1-Äthoxy-cyclopenten nach 5 Sek. bei Raumtemp. über violetten EDA-Komplex 94% Rohprodukt. Nach Umlösen 745 mg (65%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 98-99.5°.

NMR: nicht aufzunehmen wegen Dissoziation des gelösten Adduktes!

(HK19 I/II)	3.522 mg Substanz,	8.358 mg CO ₂ ,	1.630 mg H ₂ O			
	1.562 mg Substanz,	0,333 ccm N ₂ bei 25 ⁰ und 713 Torr				
	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O (240.3)	Ber.	C 64.98	H 5.03	N 23.32	
		Gef.	C 64.76	H 5.18	N 22.91	

d) 1-Äthoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo[4.2.0]-octan (39)

Die Reaktion von 637 mg (4.97 mMol) TCNE in 100 ml Methylenchlorid mit 868 mg (6.87 mMol) 1-Äthoxy-cyclohexen verlief über einen violetten EDA-Komplex und war schon nach 1 Sek. bei Raumtemp. beendet. Die Aufarbeitung ergab 1.26 g (100%) hellgrünes Rohprodukt mit Zers.-P. 83-85⁰; rein 986 mg (78%) farblose Nadeln mit Zers.-P. 93-94⁰.

NMR (Benzonitril): tert. 6-H m (ABB'-System) τ 6.12-6.77; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ und 5-H₂ m (nicht aufgelöst) 7.3-9.1; OCH₂CH₃ q 6.46 und t 8.72 mit J = 6.7 Hz.

(HK20, 18)	3.409 mg Substanz,	8.243 mg CO ₂ ,	1.700 mg H ₂ O			
	2.044 mg Substanz,	0.408 ccm N ₂ bei 25 ⁰ und 713 Torr				
	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O (254.3)	Ber.	C 66.12	H 5.55	N 22.04	
		Gef.	C 65.99	H 5.58	N 21.45	

I. Untersuchungen zum sterischen Ablauf der Cycloadditionen

1. Reinheit der Enoläther

Für die stereochemischen Versuche verwendete man die reinen cis- und trans-Isomeren der Enoläther; trans-1.2-Diäthoxy-äthylen war zu 98%, alle übrigen geometrischen Isomeren zu über 99% rein.

Die Nachweisgrenze der cis,trans-Isomeren im analytischen Gaschromatographen ermittelte man mit künstlichen Gemischen. Bereits 0.4-0.5% des anderen Isomeren waren bei maximaler Verstärkung zu erkennen.

2. Versuche mit TCNE-Überschuß

a) Propenyl-alkyl- und Äthyl-1-butenyläther

Man löste 150 mg (1.17 mMol) TCNE in 10-50 ml betreffenden Lösungsmittels und gab 1.0 mMol des reinen Enoläthers hinzu. Nach Entfärbung der EDA-Komplexe zog man

das Solvens im Vak. möglichst quantitativ ab und nahm den trockenen Rückstand in 0,4-0,5 ml Acetonitril (UVASOL) auf; das ergab für die NMR-Analyse (1-H Dubletts, vgl. unten) bis zu 50proz. Addukt-Lösungen.

b) 1.2-Diäthoxy-äthylen

0,624 mMol (80 mg) TCNE in 8 ml Acetonitril versetzte man mit 60 mg (0,52 mMol) reinem Enoläther. Nach analoger Versuchsführung wie zuvor löste man den Rückstand in 0,5 ml Benzonitril.

Die Auswertung der NMR-Analysen erfolgte an Hand der Maschinen-Integrale oder durch Ausschneiden und Wägen der gedehnten 1-H Schlüsselsignale; Reproduzierbarkeit $\pm 1-2\%$, Nachweisgrenze künstlicher cis,trans-Adduktgemische 2-3%.

3. Versuche mit Enoläther-Überschuß

Eine jeweils konstante Menge von etwa 70 mg (0,70 mMol) cis- oder Äthyl-trans-butenyläther (99,5proz.) und anschließend 20-40 mg Toluol (Standard zur Messung des Enoläther-Umsatzes) wurde mittels Mikrospritze in 5 ml Schliffkölbchen zu 0,4-0,7 ml Acetonitril eingewogen; jede Mischung unterwarf man dann einer ersten gaschromatographischen Analyse "vor Reaktion", die keinerlei Anzeichen einer Isomerisierung des Enoläthers im Lösungsmittel erbrachte (Nachweisgrenze des anderen Isomeren 0,5%, Peaks liegen auf der Schulter des Solvens). Man setzte nun in einer Versuchsreihe die jeweils als Unterschuß berechnete Menge TCNE in fallenden Einwaagen (Tab. 11) hinzu und bestimmte die geometrische Isomerisierung der zunehmenden Menge unverbrauchten Enoläthers in einem zweiten Gaschromatogramm "nach Reaktion". Planimetrie der Peakflächen-Verhältnisse des cis- und trans-Enoläthers sowie des Standards gestattete sowohl die Isomerisierung des Enoläthers als auch dessen Verbrauch (Vergleich mit dem Enoläther/Standard-Verhältnis der ersten Analyse) quantitativ zu bestimmen. Bedingungen der analytischen Gaschromatographie: 3 m APIEZON L auf Kieselgur, Säulentemp. 71° , H_2 -Druck 1,1 at, Strömung 3,1; Retentionszeiten: Acetonitril 1,7 Min., Äthyl-cis-butenyläther 6,8 Min., Äthyl-trans-butenyläther 9,3 Min. Anschließend zog man Lösungsmittel und Enoläther im Vak. ab und nahm für die NMR-Analyse in 0,4 ml Acetonitril auf.

J. Kinetische Messungen

1. Photometrische Methode

Die im sichtbaren Bereich liegende Lichtabsorption der EDA-Komplexe gestattet es, Konzentrationsänderungen der Ausgangskomponenten photometrisch (ELKO II, ZEISS) zu bestimmen. Das Gerät arbeitet mit Wolframlampe (12 V, 50 W); die Auswahl der Filter erfolgte derart, daß die Maxima der Durchlässigkeit den Absorptionsmaxima der EDA-Komplexe möglichst nahe kamen. Der Küvettenkasten wird von Thermostatenwasser umspült; in seinem Inneren wird die Temperatur an einem 0.01° -Thermometer abgelesen.

Zur Prüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes ermittelte man die Extinktionen des TCNE-Anethol-Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln bei konstanter Überschuß-Konzentration an Enoläther X_0 und variabler TCNE-Konzentration. Abb. 25 zeigt die lineare Beziehung innerhalb des Testbereichs.

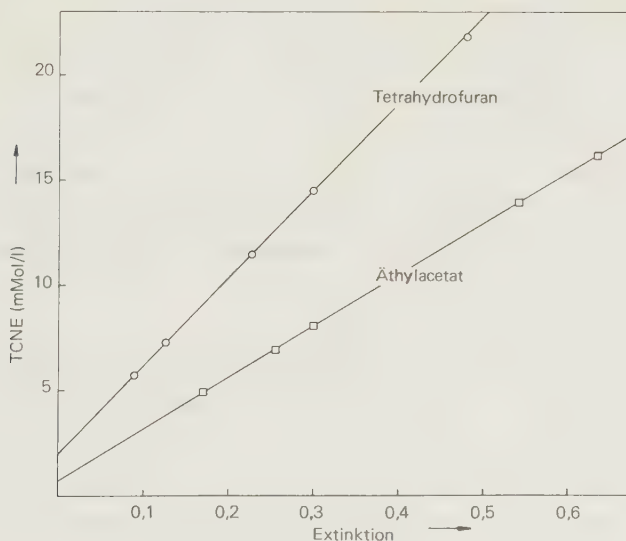


Abb. 25 Abhängigkeit der Extinktion des TCNE-Anethol-EDA-Komplexes von der TCNE-Konzentration bei 25° in Tetrahydrofuran und Äthylacetat; 0.313 m Anethol, Meßwellenlänge 571 nm, 1 cm Küvette

Durch Messen der zeitlichen Extinktionsabnahme der Komplexfarbe kann man also den Ablauf der Cycloaddition bequem verfolgen.

Folgende Meßreihe veranschaulicht die positive Solvatochromie der TCNE-Anethol Komplexe ($\lambda_{\max}$ in nm) in Cyclohexan und chlorierten Methanen, während in nucleophilen Lösungsmitteln keine Beziehung zu erkennen ist.

Cyclohexan	625	Tetrahydrofuran	585
Tetrachlorkohlenstoff	643	Äthylacetat	665
Chloroform	665	Benzonitril	650
Methylenchlorid	666	Aceton	592
Diäthyläther	615	Acetonitril	655

a) Versuchsausführung

Die Reaktionslösungen wurden paarweise in Meßkolben (meist 10 ml Inhalt) hergestellt; dazu wog man die entsprechenden Mengen TCNE und Enoläther (mindestens 10 Äquivalente) in zwei Meßkölbchen ein und füllte jeweils bis zur Marke mit Lösungsmittel auf. Nach vollständiger Auflösung und Durchmischung hängte man die dicht verschlossenen Kölbchen 15 bis 30 Min. in einen Wasserthermostaten ein, der auf die Meßtemp. eingestellt war. Währenddessen thermostatisierte man auch den Küvettenraum des ELKO mit den beiden Küvetten für das reine Solvens und das Reaktionsgemisch. Die Lösungen wurden mit Vollpipetten in die Küvette eingefüllt. Die Küvette wurde sorgfältig verschlossen (Glasschliff- oder Teflon-Stopfen), gut durchgeschüttelt und sogleich in den Küvettenraum gebracht, worauf die Anfangsextinktion abgelesen wurde. Bei langsam verlaufenden Additionen wartete man in der Regel noch einige Min., um eine wirkungsvollere Thermostatisierung zu erreichen.

Die sehr langsamen Umsetzungen von TCNE mit Anethol in Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff (Halbwertszeiten bis zu 2 Wochen!) verfolgte man mit Hilfe der Probenzieh-Methode; man entnahm die Meßproben in größeren Zeitabständen mit Pipetten einem gut abgedichteten Kolben, der in einen Wasserthermostaten tauchte. Da die optische Dichte der Lösung sehr von der Temp. abhängig ist, wurde jeweils bis zur Erreichung einer willkürlich festgelegten "Ablesetemp." gewartet.

Die Messung der sehr raschen Addition von TCNE an n-Butyl-vinyläther in Acetonitril wurde am RPQ 20 C vorgenommen; das Gerät zeichnet die Extinktion als Funktion der Zeit auf.

Man benutzte meist Küvetten mit 1 und 2 cm Schichtdicke (5 bzw. 10 ml Inhalt). Für die sehr raschen Additionen wählte man 30 ml-Küvetten mit 5 cm Schichtdicke, um bei geringerer Konzentration messen zu können.

Die Reproduzierbarkeit der kinet. Versuche lag bei mittleren Reaktionsdauern und nahezu konstanter Enoläther-Konzentration bei 2 - 5%. Bei sehr kleinen oder großen Additionskonstanten mußte ein Fehler von 10-20% in Kauf genommen werden. Temperaturschwankungen während der Messungen $\pm 0.2^{\circ}$ (bei den Langzeitversuchen maximal $\pm 0.5^{\circ}$).

Die meisten Messungen wiederholte man mit 20% geringerer Enoläther-Konzentration, um die Empfindlichkeit des k_2 -Wertes gegenüber der Polaritätsänderung (vgl. Kap. D 5) festzustellen; die Abweichungen waren selten größer als 3-6%. Findet sich in der nachstehenden tabellarischen Wiedergabe der Resultate unter "Reproduzierbarkeit" keine Angabe, dann handelte es sich um Einzelmessungen.

b) Auswertung mit Beispiel

Für eine Reaktion 2. Ordnung gilt: ¹⁰⁸

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{X_0 - \text{TCNE}_0} \ln \frac{\text{TCNE}_0 (X_0 - x)}{X_0 (\text{TCNE}_0 - x)} \quad (15)$$

X_0 = Anfangskonzentration Enoläther, TCNE_0 = Anfangskonzentration TCNE

x = Abnahme der TCNE-Konzentration

Für $X_0 \gg 10 \text{ TCNE}_0$ (Bedingungen pseudoerster Ordnung) vereinfacht sich (15) zu

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{X} \ln \frac{\text{TCNE}_0}{\text{TCNE}_0 - x} = \frac{1}{X} \cdot k_{1\psi} \cdot t \quad (16)$$

oder

$$k_2 = \frac{k_{1\psi}}{X} \quad (17)$$

Für X setzte man in guter Näherung die Enoläther-Konzentration bei 50% Umsatz ein:

$$X = X_0 - \frac{\text{TCNE}_0}{2} \quad (18)$$

Rechnete man statt der TCNE-Konzentrationen mit den damit streng proportionalen Extinktionen der EDA-Komplexe, gelangt man von Gl. (16) zu Gl. (19).

$$k_{1\psi} \cdot t = \ln \frac{TCNE_0}{TCNE_t} = 2,303 \log \frac{E_0}{E_t} \quad (19)$$

Die graphische Auftragung von $\log E_0/E_t$ für durchschnittlich 10 Meßpunkte gegen die Zeit t liefert bis zu 80% Umsatz und mehr Geraden, die durch den Koordinaten-Schnittpunkt führen (Abb. 26) und aus deren Steigung man $k_{1\psi}$ (Sek^{-1}) berechnen kann. Einsetzen in (17) und (18) ergibt dann k_2 ($\text{l/Mol} \cdot \text{Sek}$).

Bei sehr kleinen Additionskonstanten wurde angesichts des Zeitaufwandes nur bis zu 50 oder 60% Umsatz gemessen.

Für den bisweilen vorgekommenen Fall, daß sich ein Cycloaddukt (35, 8) während der Reaktion zu gefärbten Produkten zu zersetzen begann (keine vollständige Entfärbung!), führte eine Endwertkorrektur (Subtraktion der Endwertextinktion von allen E_T -Werten) näherungsweise zum Ziel.

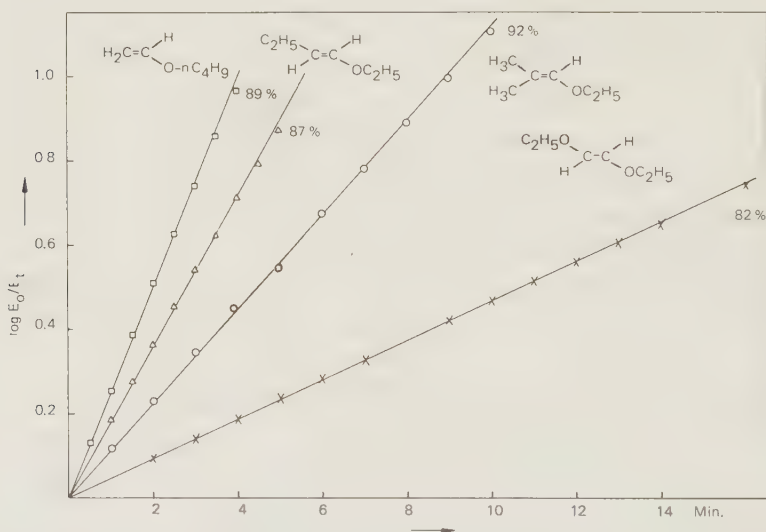


Abb. 26 Kinetik der Cycloadditionen von TCNE an n-Butyl-vinyläther, trans-Äthyl-1-butenyl-äther, 1-Äthoxy-isobuten und trans-1.2-Diäthoxy-äthylen in Äthylacetat bei 25°

Beispiel einer kinetischen Messung

TCNE + 1-Äthoxy-isobuten in Äthylacetat bei 25.0°:

89.7 mg TCNE und 733.6 mg Enoläther in je 10 ml Solvens; je 5.0 ml der beiden Lösungen wurden in die 10 ml Küvette pipettiert;

$X_0 = 0.3662 \text{ Mol/l}$, $\text{TCNE}_0 = 0.03502 \text{ Mol/l}$, $X = 0.3487 \text{ Mol/l}$

$k_{1\psi} = 4.645 \cdot 10^{-3} \text{ Sek}^{-1}$ (Abb. 26), $k_2 = 1.33 \cdot 10^{-2} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$

2. Ergebnisse

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	$k_{1\psi} \cdot 10^3$ (Sek ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^3$ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
a) <u>Anethol</u>						
<u>Cyclohexan</u>						
25.0	0.332	304.7	J 61.3 (2)	0.0005622	0.00185	
39.0	0.312	277.8		0.001840	0.00663	
44.0	0.312	299.0		0.002787	0.00933	
51.0	0.254	334.4		0.005960	0.0178	
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>						
25.0	1.522	299.4	S 57 (1)	0.002170	0.00727	
40.0	1.288	394.3		0.006156	0.0156	
45.0	1.404	273.2		0.005022	0.0184	
50.0	1.272	331.4	J 61.3	0.007964	0.0241	
<u>Tetrahydrofuran</u>						
19.0	26.72	327.0	S 57 (1)	0.08362	0.267	
25.0	29.20	313.0		0.1094	0.367	
27.0	27.44	323.6		0.1457	0.399	2-3 %
33.0	26.66	335.4		0.1689	0.524	
40.0	28.38	333.6		0.2349	0.735	
<u>Äthylacetat</u>						
18.0	14.68	324.2	S 57 (1)	0.1173	0.370	
25.0	24.10	313.0		0.1493	0.497	
27.0	15.42	330.1		0.1779	0.552	2-3 %
33.0	14.68	322.2		0.2254	0.716	
40.0	14.30	324.6		0.3035	0.956	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k ₁₀ · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
<u>Chloroform</u>						
15.0	2.224	200.6	J 61.3 (2)	1.046	5.24	5 %
19.0	3.040	313.0		1.716	5.51	
25.0	2.530	313.0		1.983	6.37	
26.5	1.780	160.5		1.111	6.96	
32.0	1.560	163.8		1.281	7.86	
33.0	2.950	313.0		2.379	7.64	
38.0	2.738	312.7		2.662	8.55	
41.0	2.216	167.3		1.581	9.51	
<u>Diäthyläther</u>						
25.0	6.610	313.0	S 57 (1)	0.01739	0.0562	
<u>Methylenchlorid</u>						
17.0	4.652	67.21	J 61.3 (2)	1.360	21.0	2 %
25.0	5.816	84.01		1.999	24.7	
30.0	4.800	86.78		2.374	28.1	
30.0	3.840	69.42		1.908	28.3	
34.5	5.346	87.31		2.648	31.3	
<u>Benzonitril</u>						
18.0	13.43	143.2	J 61.3	1.774	13.0	3-5 %
25.0	13.50	131.5		2.155	17.3	
26.0	10.30	128.1		2.208	18.0	
26.0	16.78	178.9		3.022	17.7	
32.0	12.12	144.1		3.088	22.4	
40.0	15.14	180.1		5.281	30.6	
<u>Aceton</u>						
16.5	22.16	244.3	S 59 (2)	1.127	4.83	3 %
16.5	27.70	305.4		1.371	4.70	
24.0	21.50	245.6		1.545	6.58	
25.0	29.00	229.0		1.490	6.95	
30.0	26.88	307.0		2.448	8.34	
38.5	26.00	300.2		3.220	11.2	
38.5	20.80	240.1		2.499	10.9	
<u>Acetonitril</u>						
19.5	18.10	188.7	J 61.3 (2)	8.268	46.3	3-5 %
25.0	17.70	183.0		9.630	55.3	
26.5	22.64	235.9		13.19	58.7	
31.5	14.26	182.7		12.59	71.7	
32.0	17.82	228.4		16.20	73.8	
39.0	13.20	184.2		16.45	92.6	

T (°C)	TCNE _O (mMol/l)	X _O (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k _{1ψ} · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
b) <u>2,3-Dihydro-4H-pyran</u>						
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>						
25,0	1.248	589,0	S 53 (5)	0,0002425	0,000412	10 %
35,0	1.420	588,9	S 49	0,0004574	0,000778	
35,0	1.240	588,9		0,0004113	0,000699	
40,0	1.248	589,0		0,0009426	0,00160	
50,0	1.248	589,0		0,001831	0,00311	
<u>Äthylacetat</u>						
20,0	76.62	976,0	S 55 (2)	0,05483	0,0585	
25,0	65.89	805,3		0,05939	0,0769	
32,0	66.82	833,7		0,08754	0,109	
41.5	70.76	891,3		0,1512	0,177	
<u>Chloroform</u>						
17,0	3.396	900,1	S 53 (2)	0,1059	0,118	
25,0	2.848	894,0		0,1599	0,179	
32,0	2.848	951,6	S 49	0,2193	0,231	
40,0	2.848	951,5		0,3038	0,320	
<u>Methylenchlorid</u>						
20,0	9.914	536,2	S 53 (2)	0,07676	0,145	
25,0	10.14	535,7		0,1040	0,196	
30,0	9.952	594,5		0,1502	0,255	
35,0	9.752	596,8		0,1941	0,328	
<u>Benzonitril</u>						
20,0	62.36	772,8	S 57 (2)	0,7310	0,986	
25,0	74.16	772,8		0,9138	1,24	
32,0	74.08	772,8		1,271	1,73	
40,0	74.12	771,9		1,828	2,49	
<u>Acetonitril</u>						
25,0	62.52	654,3	S 55 (2)	4,350	6,98	
20,5	62.30	654,1		3,802	6,10	
29,5	62.18	653,9		5,041	8,09	
35,0	62.68	653,9		5,988	9,62	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k _{1ψ} · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
c) <u>1-Äthoxy-isobuten</u>						
<u>Cyclohexan</u>						
25.0	0.390	420.6	S 49 (2)	0.02457	0.0584	
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>						
25.0	1.092	306.0	S 53 (1)	0.06570	0.215	
<u>Diäthyläther</u>						
25.0	6.720	305.2	S 49 (2)	0.1408	0.467	
<u>Tetrahydrofuran</u>						
25.0	29.50	306.0	S 49 (2)	1.860	6.39	
20.0	29.66	306.0		1.483	4.94	
33.0	29.66	306.0		2.116	7.27	
39.0	29.66	306.0		2.501	8.59	
<u>Äthylacetat</u>						
25.0	29.58	306.0	S 49 (2)	4.320	14.8	
<u>Chloroform</u>						
25.0	2.810	196.0	S 49 (2)	2.845	14.6	
<u>Methylenchlorid</u>						
25.0	9.460	95.20	S 49 (2)	5.40	59.8	
<u>Benzonitril</u>						
25.0	8.108	94.06	S 49 (5)	25.58	284	
<u>Aceton</u>						
25.0	9.750	98.64	S 49 (5)	11.28	120	
<u>Acetonitril</u>						
25.0	8.641	98.88	S 49 (5)	59.44	629	
d) <u>n-Butyl-vinyläther</u>						
<u>Cyclohexan</u>						
20.0	0.664	760.1	S 42 (2)	0.06968	0.0917	
27.0	0.664	796.9		0.09958	0.125	
33.0	0.664	826.3		0.1355	0.164	
40.0	0.664	829.4		0.1940	0.234	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X _O (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k ₁₀ · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>						
20.0	1.312	474.4	S 42 (2)	0.06465	0.136	
27.0	0.898	679.7		0.1690	0.249	
33.0	1.31	570.9		0.1888	0.331	
40.0	1.59	570.9		0.2261	0.397	
<u>Diäthyläther</u>						
20.0	7.276	466.3	S 42 (2)	0.4723	1.02	
<u>Tetrahydrofuran</u>						
19.0	32.94	416.1	S 42 (2)	3.943	9.87	
20.0	33.41	426.9		4.387	10.7	
20.0	31.65	420.5		4.236	10.3	
26.0	32.94	416.1		5.394	13.5	2-5 %
31.0	29.91	419.0		6.762	16.7	
38.0	29.91	419.0		8.514	21.1	
<u>Äthylacetat</u>						
20.0	34.35	533.9	S 42 (2)	7.402	14.3	
20.0	34.50	405.9		6.021	15.5	
27.0	34.35	533.9		9.652	18.7	4-7 %
32.0	34.16	539.0		11.81	22.6	
37.0	34.16	539.0		14.31	27.4	
<u>Chloroform</u>						
20.0	2.717	555.9	S 42 (2)	4.855	8.76	
20.0	2.901	421.8		3.772	8.97	
26.0	2.717	555.9		5.638	10.2	3 %
32.0	2.404	579.6		6.863	11.9	
39.0	2.404	579.6		8.178	14.1	
<u>Methylenchlorid</u>						
18.0	3.040	290.4	S 42 (5)	9.099	31.5	
20.0	3.014	290.4		9.845	32.4	
20.0	3.460	301.6		9.673	32.0	
24.0	1.410	149.7		5.483	34.7	2-3 %
26.0	3.760	232.3		8.316	36.1	
33.0	3.120	330.3		12.99	39.5	
<u>Benzonitril</u>						
20.0	14.54	227.9	S 42 (5)	37.32	169	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k ₁₀ · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
<u>Aceton</u>						
18.5	20.22	295.9	S 42 (5)	12.45	43.6	5 %
20.0	18.05	273.4		12.93	45.0	
26.0	25.27	236.7		12.09	54.0	
32.0	20.90	319.5		20.20	65.4	
38.5	19.59	297.0		23.03	80.2	
<u>Acetonitril</u>						
20.0	13.66	147.6	420 (5)	33.69	239	
28.0	13.66	147.6		40.05	285	
32.5	14.32	143.8		45.33	324	
39.0	12.56	146.2		52.81	377	
e) <u>Einfache Vinyläther in Äthylacetat</u>						
<u>Äthyl-vinyläther</u>						
25.0	18.74	226.9	S 42 (5)	4.030	18.6	2 %
25.0	16.92	194.5		3.399	18.3	
<u>n-Butyl-vinyläther</u>						
25.0	45.86	508.2	S 42 (2)	9.597	19.8	2 %
25.0	36.69	406.6		7.821	20.1	
<u>t-Butyl-vinyläther</u>						
25.0	13.01	133.3	S 42 (5)	32.08	253	2 %
25.0	11.15	114.2		27.91	257	
<u>Cyclohexyl-vinyläther</u>						
25.0	11.76	125.1	S 42 (5)	13.26	111	1 %
25.0	10.08	107.2		11.47	112	
25.0	13.21	144.4		15.44	112	
<u>Phenyl-vinyläther</u>						
25.0	31.23	413.8	S 49 (2)	0.001663	0.00418	7 %
25.0	24.98	331.1		0.001433	0.00449	
<u>β-Chloräthyl-vinyläther</u>						
25.0	42.93	520.3	S 42 (2)	0.4691	0.940	5 %
25.0	46.45	572.5		0.4887	0.890	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k ₁₀ · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
f) <u>β,β-Dialkyl-vinyläther in Äthylacetat</u>						
<u>1-Äthoxy-isobuten</u>						
25.0	35.01	366.2	S 49 (2)	4.645	13.3	6 %
25.0	28.00	293.0		3.934	14.1	
<u>1-Isobutyloxy-isobuten</u>						
25.0	23.50	247.9	S 49 (2)	2.058	8.72	1 %
25.0	18.80	198.3		1.669	8.83	
25.0	24.08	235.6		1.958	8.76	
g) <u>1-Äthoxy-2-methyl-1-phenyl-propen-(1) in Äthylacetat</u>						
25.0	42.80	446.0	S 49 (2)	0.2038	0.478	4 %
25.0	34.40	356.8		0.1685	0.496	
h) <u>Cyclische Enoläther in Äthylacetat</u>						
<u>2,3-Dihydro-furan</u>						
25.0	15.43	158.9	S 42 (5)	3.412	22.6	
<u>2,3-Dihydro-4H-pyran</u>						
25.0	65.89	805.3	S 55 (2)	0.05939	0.0769	
i) <u>α-Methoxy-styrol in Äthylacetat</u>						
25.0	8.716	88.61	S 42 (5)	19.74	234	12 %
25.0	7.472	75.95		19.19	266	
j) <u>cis,trans-isomere β-subst. Vinyläther in Äthylacetat</u>						
<u>Methyl-cis-propenyläther</u>						
25.0	17.26	205.7	S 42 (5)	3.152	16.0	3 %
25.0	14.80	176.3		2.632	15.6	
<u>Methyl-trans-propenyläther</u>						
25.0	17.82	188.7	S 42 (5)	2.381	13.2	0 %
25.0	15.28	161.7		2.035	13.2	
<u>Äthyl-cis-propenyläther</u>						
25.0	15.07	198.3	S 42 (5)	7.436	39.0	4 %
25.0	15.61	164.3		6.320	40.4	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k _{1ψ} · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
<u>Äthyl-trans-propenyläther</u>						
25.0	51.72	542.3	S 42 (5)	26.73	51.8	5 %
25.0	14.77	154.9		8.011	54.2	
<u>cis-Propenyl-n-propyläther</u>						
25.0	16.00	158.0	S 42 (5)	4.691	31.3	3 %
25.0	13.72	135.5		4.158	32.3	
<u>trans-Propenyl-n-propyläther</u>						
25.0	15.31	148.3	S 42 (5)	6.740	47.9	
<u>cis-1-Butenyl-methyläther</u>						
25.0	42.89	433.8	S 42 (2)	2.258	5.48	3 %
25.0	34.32	347.1		1.861	5.64	
<u>trans-1-Butenyl-methyläther</u>						
25.0	34.45	354.6	S 42 (2)	1.396	4.14	4 %
25.0	27.88	283.7		1.168	4.32	
<u>Äthyl-cis-1-butenyläther</u>						
25.0	39.81	415.2	S 42 (2)	5.909	15.0	3 %
25.0	31.85	332.2		4.837	15.4	
<u>Äthyl-trans-1-butenyläther</u>						
25.0	42.23	428.0	S 42 (2)	6.888	16.9	6 %
25.0	33.79	342.4		5.840	17.9	
<u>cis-1-Butenyl-isopropyläther</u>						
25.0	27.63	283.9	S 42 (2)	7.561	28.0	3 %
25.0	22.11	227.1		6.213	28.8	
<u>trans-1-Butenyl-isopropyläther</u>						
25.0	24.98	250.3	S 42 (2)	13.23	55.6	3 %
25.0	19.98	200.2		10.95	57.5	
<u>cis-1-Butenyl-t-butyläther</u>						
25.0	18.36	187.1	S 42 (5)	14.16	79.6	1 %
25.0	19.52	200.6		15.28	80.1	
25.0	15.61	160.5		12.28	80.4	
<u>trans-1-Butenyl-t-butyläther</u>						
25.0	16.98	171.3	S 42 (5)	22.65	139	1 %
25.0	13.58	137.0		18.42	141	

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k _{1w} · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
<u>Äthyl-(3-Methyl-cis-1-butenyl)-äther</u>						
25.0	18.69	211.3	S 42 (5)	0.01063	0.0526	22 %
25.0	35.63	434.3		0.02805	0.0673	
<u>Äthyl-(3-Methyl-trans-1-butenyl)-äther</u>						
25.0	23.10	242.0 *	S 47 (2)	0.3398	1.47	7 %
25.0	18.48	193.6		0.2908	1.58	
25.0	21.19	217.4		0.3038	1.47	
25.0	16.96	173.9		0.2581	1.56	
<u>Äthyl-cis-1-hexenyläther</u>						
25.0	23.81	242.2	S 49 (2)	2.559	11.1	6 %
25.0	19.05	193.8		1.919	10.4	
<u>Äthyl-trans-1-hexenyläther</u>						
25.0	19.52	199.1	S 49 (2)	2.750	14.5	3 %
25.0	15.61	159.3		2.275	15.0	
<u>cis-1,2-Diäthoxy-äthylen</u>						
25.0	19.83	201.6	S 49 (2)	0.3270	1.71	2 %
25.0	15.86	161.3		0.2676	1.74	
<u>trans-1,2-Diäthoxy-äthylen</u>						
25.0	19.40	217.1	S 49 (2)	1.791	8.64	4 %
25.0	15.52	173.7		1.485	8.95	
<u>cis-β-Methoxy-styrol</u>						
25.0	15.42	208.4	S 57 (2)	0.0004976	0.00248	
<u>cis-Äthyl-2-chlorvinyläther</u>						
25.0	42.94	432.2	S 47 (2)	0.0003379	0.000823	
k) <u>Methyl-cis-propenyläther in anderen Solventien</u>						
<u>Tetrachlorkohlenstoff</u>						
25.0	0.780	385.1	S 49 (2)	0.01903	0.0495	4 %
25.0	0.780	536.8		0.02541	0.0474	
<u>Acetonitril</u>						
25.0	12.64	128.6	S 47 (5)	60.80	497	1 %
25.0	9.170	96.42		45.40	494	

* korrigiert, vgl. Kap. G 3

T (°C)	TCNE ₀ (mMol/l)	X ₀ (mMol/l)	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k ₁₀ · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
-----------	-------------------------------	----------------------------	---	---	---	--------------------------------

1) Methyl-trans-propenyläther in anderen Solventien

Tetrachlorkohlenstoff

25.0	0.780	372.6	S 47 (2)	0.01727	0.0464	
------	-------	-------	----------	---------	--------	--

Acetonitril

25.0	10.93	112.6	S 47 (5)	42.70	399	
25.0	9.370	96.53		38.20	416	4 %

3. Berechnung der Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsenergie E_A ermittelt man aus der ARRHENIUS-Gleichung, und zwar aus der Steigung der Geraden, die sich bei der graphischen Darstellung von log k₂ gegen 1/T (Abb. 27) ergibt.

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_A}{4.576 \cdot T} \quad (20)$$

Die Werte für den Häufigkeitsfaktor A waren bei den untersuchten Cycloadditionen oft extrem klein (< 100!).

Die Aktivierungsenthalpie ΔH[‡] nach EYRING berechnet man aus der Steigung der bei der Korrelation von log (k₂/T) mit 1/T resultierenden Geraden (Abb. 27) ^{108, 109}.

$$\log \frac{k_2}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 \cdot T} \quad (21)$$

Die Aktivierungsentropie ΔS[‡] errechnet man unter Verwendung des k₂-Wertes bei einer Meßtemperatur T (meist 298°K).

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\log k_2 - 10.32 - \log T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \quad (22)$$

Die freie Aktivierungsenergie bezieht sich auf die mittlere Meßtemperatur 30°.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (23)$$

Darüberhinaus wurden die EYRING-Parameter mit dem Computer-Programm ARRHEY berechnet. Dieses Programm ermittelt die Steigung der optimalen Gerade nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Parameter war sehr gut. Tab. 17 enthält die mit ARRHEY berechneten Daten. Die dort angegebenen Fehlerspannen basieren auf folgenden eingegebenen Unsicherheiten der experimentellen Größen: $k_2 \pm 2-5\%$ (für Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff $\pm 10\%$), $T \pm 0.2^\circ$.

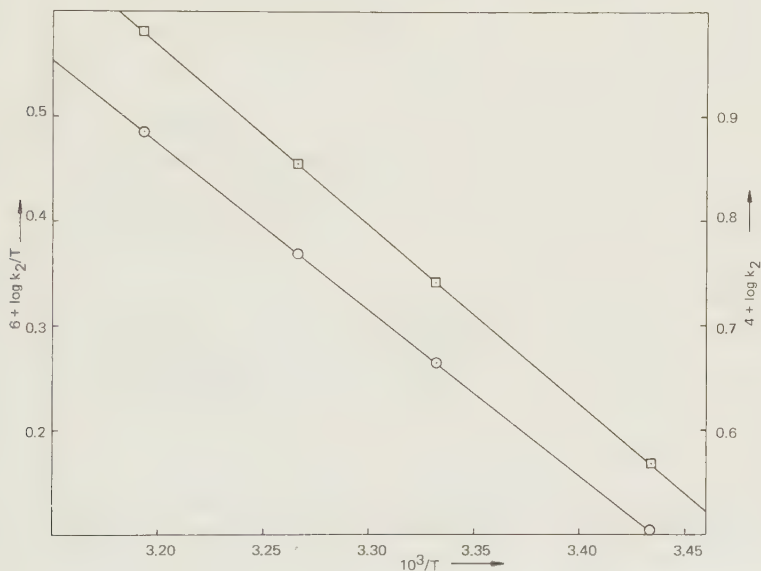


Abb. 27 Temperaturabhängigkeit der Cycloadditions-Konstanten des TCNE an Anethol in Äthylacetat

Beispiel: Aktivierungsparameter der Cycloaddition TCNE + Anethol in Äthylacetat (Abb. 27)

$$E_A = -4.576 \cdot C_1 = -4.576 \cdot 1712 = -7800 \text{ cal/Mol}$$

Für $T = 300.2^\circ \text{K}$ ist

$$\log A = \log k_2 + E_A/4.576 \cdot T = 2.445; A = 279 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \cdot C_2 = -4.576 \cdot 1584 = -7300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (0.7419 - 4 - 10.32 - 2.4774) + 7300/300.2 = -49 \text{ Clausius}$$

4. Cyclobutan-Isomerisierungen in Acetonitril

Die Gleichgewichtseinstellung der cis,trans-isomeren Propenyl-alkyläther-Addukte 10-15 in Acetonitril (25proz. Lösungen) verfolgte man NMR-spektroskopisch bei 20°.

Die Maschinenintegrale der gedehnten Dubletts des 1-H lieferten, ausgehend vom reinen cis-Addukt, die jeweiligen Verhältnisse beider Addukt-Konfigurationen. Nach Lage der Gleichgewichte konnte man bis zum Endpunkt über 80% Umsatz erfassen.

Für eine reversible Reaktion 1. Ordnung $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$ gilt ¹⁰⁸:

$$(k + k') t = 2.303 \log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \quad (24)$$

$$k' = k \cdot \frac{A_e}{A_0 - A_e} \quad (25)$$

A_0 = Anfangskonzentration

A_e = Gleichgewichtskonzentration

A = Konzentration zur Zeit t

Während der Zeiten, die zur Erreichung des Gleichgewichts (ca. 6 Halbwertszeiten) erforderlich waren, trat bereits Braunfärbung und teilweise Polymerisation des zugrundeliegenden Vinyläthers auf. Es wurde daher derjenige A_e -Wert als der korrekte erachtet, der bei der Auftragung der Konzentrationswerte A gemäß Gl. (24) die beste Annäherung an die Gerade lieferte.

Tab. 10 enthält die Geschwindigkeitskonstanten der cis-trans-Isomerisierung, die das Reaktionsschema auf S. 38 als komplexe Größen ausweist; die Konstanten der Ringöffnung, Rotation und Cyclisierung gehen hier ein. Eine Fehlerbelastung der Isomerisierungskonstanten von $\pm 10\%$ erscheint möglich.

Säure- und Basenkatalyse übten auf die Isomerisierung von 12 nur geringen Einfluß aus: Zusatz von 1% Trifluor-essigsäure oder 1% 1.4-Diaza-bicyclo-octan (DABCO) erhöhte den k -Wert der Isomerisierung von 12 um den Faktor 1.5 ($k = 4.2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Sek}^{-1}$) bzw. 1.6 ($k = 4.5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Sek}^{-1}$). Möglicherweise ist diese Erhöhung nur eine scheinbare und lediglich auf die Beschleunigung der simultan ablaufenden Zersetzung zurückzuführen.

5. Abfangreaktionen in Alkoholen

T (°C)	TCNE _O (mMol/l)	X _O (mMol/l)	Meß-λ (nm) (Lichtweg in cm)	k _{1ψ} · 10 ³ (Sek ⁻¹)	k ₂ · 10 ³ (l/Mol · Sek)	Reprodu- zierbar- keit %
a) <u>1-Äthoxy-isobuten</u>						
<u>Äthanol</u>						
25,0	4,940	71,39	S 49 (5)	14,52	211	3 %
25,0	4,230	61,18		12,84	217	
<u>Methanol</u>						
25,0	6,700	105,9	S 49 (5)	35,42	345	8 %
25,0	5,740	90,78		27,96	318	
b) <u>2,3-Dihydro-4H-pyran</u>						
<u>Äthanol</u>						
25,0	59,32	691,3	S 49 (2)	1,380	2,09	4 %
25,0	47,46	553,0		1,152	2,17	
<u>Methanol</u>						
25,0	57,38	662,7	S 49 (2)	2,356	3,72	6 %
25,0	45,90	530,2		2,017	3,97	
c) <u>Methyl-cis-propenyläther</u>						
<u>Äthanol</u>						
25,0	12,62	125,3	S 42 (5)	11,49	96,6	8 %
25,0	10,80	107,4		9,030	88,5	
d) <u>Methyl-trans-propenyläther</u>						
<u>Äthanol</u>						
25,0	12,48	125,5	S 42 (5)	9,343	78,3	1 %
25,0	10,70	107,6		8,040	78,6	

K. Messung der Dipolmomente

1. Verfahren

Zur Bestimmung der Dipolmomente bediente man sich der Debyeschen Gleichung in der vereinfachten Form ⁶⁵:

$$\mu = 0.01281 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} \quad (26)$$

μ = Dipolmoment in D, $P_{2\infty}$ = Molpolarisation, R_D = Molrefraktion

Die Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung $P_{2\infty}$ wurde nach dem Näherungsverfahren von HEDESTRAND ⁶⁶ berechnet:

$$P_{2\infty} = \frac{3 M_1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\Delta\epsilon}{\gamma} \right)_{\infty} + \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)} \left[\frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \left(\frac{\Delta d}{\gamma} \right) \right] \quad (27)$$

M_1 = Mol.-Gew. des Lösungsmittels, M_2 = Mol.-Gew. der Substanz, ϵ_1 = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $(\Delta\epsilon/\gamma)_{\infty}$ = Steigung der ϵ /Molenbruch Funktion, $(\Delta d/\gamma)$ = Steigung der Dichte/Molenbruch Funktion. Die jeweiligen Werte für die Molrefraktion R_D ermittelte man additiv aus den Atom- und Bindungsinkrementen ⁶⁷.

Gl. (27) lautet für Benzol als Solvens:

$$P_{2\infty} = 14.693 (\Delta\epsilon/\gamma)_{\infty} + 0.3409 \cdot M_2 - 30.49 (\Delta d/\gamma) \quad (28)$$

Zur Bestimmung von $(\Delta\epsilon/\gamma)_{\infty}$ wurde für steigende Konzentration (10 Meßpunkte) die Dielektrizitätskonstante ϵ der Lösung gegen den Molenbruch γ der gelösten Substanz bei 25° (Ultrathermostat) aufgetragen ($\epsilon_{\text{Reinbenzol}} = 2.2726$). In allen untersuchten Fällen erhielt man Geraden (Abb. 28). Man konnte daher unmittelbar mit der Steigung $\Delta\epsilon/\gamma$ arbeiten; der Grenzübergang zu $(\Delta\epsilon/\gamma)_{\infty}$ erübrigte sich.

Die Dichten der benzolischen Lösungen wurden pyknometrisch in Abhängigkeit vom Molenbruch γ bei 25° (Ultrathermostat) gemessen; auf 4-5 Meßpunkte gründete sich die Bestimmung von $(\Delta d/\gamma)$. Auch hier ergaben sich recht gute Geraden (Abb. 28).

Die Atom- und Bindungsinkrementen zur additiven Berechnung der Molrefraktion R_D finden sich tabelliert ⁶⁷.

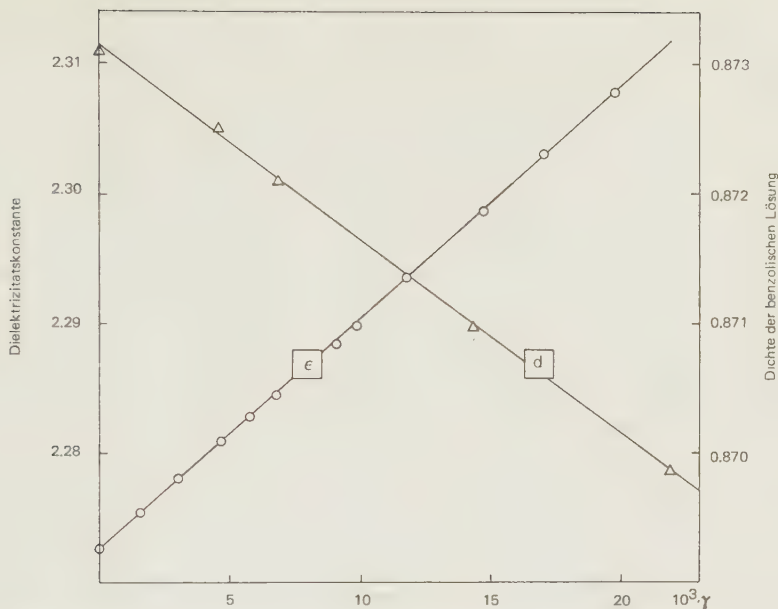


Abb. 28 Dielektrizitätskonstanten ϵ und Dichten d für 1-Äthoxy-isobuten in Benzol bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch γ

2. Ergebnisse

In den Tab. 26-31 sind die Meßwerte für die Bestimmung von $(\Delta\epsilon/\gamma)$ und $(\Delta d/\gamma)$ zusammengefaßt, die der Berechnung der Dipolmomente von Anethol, 1-Äthoxy-isobuten und deren TCNE-Addukte 30 und 31 bei 25° in Benzol zugrundelagen (Tab. 14).

Tabelle 26 Dielektrizitätskonstanten von Anethol in Benzol bei 25°

Ein- waage (g)	Mol	Mol Benzol +Mol Subst.	γ	Skt.	Δ Skt.	$\Delta\epsilon$	ϵ
27.3047	0.349567	reines	Benzol	981.8	0		2.2726
0.04080	0.000275	0.34984	0.000787	990.1	8.3	0.0035	2.2761
0.12380	0.000835	0.35040	0.002384	1006.2	24.4	0.0104	2.2830
0.20560	0.001387	0.35095	0.003953	1022.2	40.4	0.0171	2.2897
0.2887	0.001948	0.35152	0.005541	1039.7	57.9	0.0246	2.2972
0.3662	0.002471	0.35204	0.007019	1054.8	73.0	0.0310	2.3036
0.4526	0.003054	0.35262	0.008660	1071.0	89.2	0.0379	2.3105
27.4148	0.35097	reines	Benzol	984.2	0		2.2726
0.08760	0.000591	0.35157	0.001681	1000.6	16.4	0.0070	2.2796
0.2003	0.001352	0.35233	0.003836	1023.7	39.5	0.0168	2.2894
0.3589	0.002422	0.35340	0.006852	1055.3	71.1	0.0302	2.3028
0.5208	0.003514	0.35449	0.009913	1084.9	100.7	0.0427	2.3153

Tabelle 27 Dielektrizitätskonstante von 1-Äthoxy-isobuten in Benzol bei 25°

Ein- waage (g)	Mol	Mol Benzol +Mol Subst.	γ	Skt.	Δ Skt.	$\Delta\epsilon$	ϵ
27.3453	0.350087	reines	Benzol	984.3	0		2.2726
0.0553	0.000552	0.35064	0.001575	990.9	6.6	0.0028	2.2754
0.1653	0.001650	0.35174	0.004692	1003.9	19.6	0.0083	2.2809
0.2388	0.002384	0.35247	0.006764	1012.1	27.8	0.0118	2.2844
0.3218	0.003213	0.35330	0.009094	1021.6	37.3	0.0158	2.2884
0.4168	0.004161	0.35425	0.011747	1033.7	49.4	0.0210	2.2936
0.5243	0.005235	0.35532	0.014732	1045.9	61.6	0.0261	2.2987
27.7800	0.355652	reines	Benzol	980.2	0		2.2726
0.1075	0.001073	0.35673	0.003009	993.0	12.8	0.0054	2.2780
0.2070	0.002067	0.35772	0.005777	1004.3	24.1	0.0102	2.2828
0.3540	0.003534	0.35919	0.009840	1020.7	40.5	0.0172	2.2898
0.6165	0.006155	0.36181	0.017012	1052.2	72.0	0.0306	2.3032
0.7175	0.007164	0.36282	0.019744	1063.1	82.9	0.0352	2.3078

Tabelle 28 Dielektrizitätskonstante von 3.3.4.4-Tetracyan-2r-methyl-1t-p-methoxy-phenyl-cyclobutan (30) in Benzol bei 25°

Ein- waage (g)	Mol	Mol Benzol +Mol Subst.	γ	Skt.	Δ Skt.	$\Delta\epsilon$	ϵ
27.3820	0.350557	reines	Benzol	977.7	0		2.2726
0.0234	0.000085	0.35064	0.000242	1009.5	31.8	0.0135	2.2861
0.0604	0.000219	0.35078	0.000623	1060.3	82.6	0.0351	2.3077
0.0948	0.000343	0.35090	0.000978	1104.7	127.0	0.0539	2.3265
0.1472	0.000533	0.35109	0.001518	1174.7	197.0	0.0836	2.3562
0.1928	0.000698	0.35125	0.001987	1235.2	257.5	0.1093	2.3819
0.2111	0.000764	0.35132	0.002175	1257.9	280.2	0.1189	2.3915
27.4350	0.351235	reines	Benzol	977.3	0		2.2726
0.0244	0.000088	0.35132	0.000251	1011.0	33.7	0.0143	2.2869
0.0540	0.000195	0.35143	0.000556	1051.6	74.3	0.0315	2.3041
0.0846	0.000306	0.35154	0.000871	1091.8	114.5	0.0486	2.3212

Tabelle 29 Dielektrizitätskonstante von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-
cyclobutan (31) in Benzol bei 25°

Ein- waage (g)	Mol	Mol Benzol + Mol Subst.	γ	Skt.	Δ Skt.	$\Delta\epsilon$	ϵ
27.4175	0.351011	reines	Benzol	978.4	0		2.2726
0.0419	0.000184	0.35120	0.000523	1042.9	64.5	0.0274	2.3000
0.0841	0.000369	0.35138	0.001049	1104.1	125.7	0.0533	2.3259
0.1314	0.000576	0.35159	0.001637	1174.4	196.0	0.0832	2.3558
0.1674	0.000733	0.35174	0.002085	1227.0	248.6	0.1055	2.3781
0.2294	0.001005	0.35202	0.002855	1317.1	338.7	0.1437	2.4163
0.2916	0.001278	0.35229	0.003626	1406.1	427.7	0.1815	2.4541
27.3680	0.350378	reines	Benzol	982.4	0		2.2726
0.0345	0.000151	0.35053	0.000431	1033.7	51.3	0.0218	2.2944
0.0458	0.000201	0.35058	0.000572	1051.7	69.3	0.0294	2.3020
0.0864	0.000379	0.35076	0.001079	1110.5	128.1	0.0544	2.3270

Tabelle 30 Dichte benzolischer Lösungen von Anethol und 1-Äthoxy-isobuten bei 25°

Substanz (g)	Subst. + Benzol (g)	Mol Subst.	Mol Benzol	γ	Pykn. (g)	Vol. (ml)	Dichte
<u>Anethol</u>							
reines			Benzol		13.6900	15.680	0.87309
0.0492	13.6294	0.000332	0.174490	0.001899	13.6786	15.661	0.87342
0.1354	22.0061	0.000914	0.281732	0.003232	13.7033	15.686	0.87360
0.2592	20.7090	0.001749	0.265126	0.006553	13.6946	15.665	0.87422
0.3725	20.2871	0.002513	0.259725	0.009584	13.6958	15.655	0.87485
0.6168	19.9518	0.004162	0.255432	0.016032	13.6832	15.619	0.87606
<u>1-Äthoxy-isobuten</u>							
reines			Benzol		13.6900	15.680	0.87309
0.1208	20.5498	0.001206	0.263088	0.004564	13.7394	15.747	0.87251
0.1650	18.7348	0.001647	0.239852	0.006822	13.6710	15.676	0.87210
0.3804	20.4733	0.003798	0.262109	0.014283	13.6517	15.674	0.87098
0.5174	18.0268	0.005166	0.230787	0.021893	13.5916	15.625	0.86986

Tabelle 31 Dichte benzolischer Lösungen von 30 und 31 bei 25°

Substanz (g)	Subst. + Benzol (g)	Mol. Subst.	Mol Benzol	γ	Pykn. (g)	Vol. (ml)	Dichte
<u>30</u>							
reines		Benzol			13.6539	15.642	0.87290
0.0316	17.1443	0.000114	0.219489	0.000521	13.6450	15.626	0.87322
0.0621	16.7653	0.000225	0.214637	0.001046	13.6372	15.609	0.87368
0.0823	15.3700	0.000298	0.196774	0.001512	13.6739	15.646	0.87396
0.1305	16.6921	0.000472	0.213699	0.002205	13.6893	15.653	0.87455
<u>31</u>							
reines		Benzol			13.6900	15.680	0.87309
0.0632	18.1771	0.000277	0.232712	0.001188	13.7492	15.739	0.87358
0.0922	16.9947	0.000404	0.217574	0.001853	13.6544	15.626	0.87383
0.2090	18.5807	0.000916	0.237879	0.003835	13.7052	15.669	0.87467
0.2728	17.7131	0.001195	0.226771	0.005234	13.6685	15.618	0.87518

L. Reaktionen des Tetracyanäthylens mit Enoläthern in Alkoholen

1. Dreikomponenten-Addukte

a) 3,3,4,4-Tetracyan-butanal-diäthylacetal (45)

280 mg (2.18 mMol) TCNE löste man in 20 ml Äthanol (blaß rosafarbener EDA-Komplex) und fügte 218 mg (3.03 mMol) Äthyl-vinyläther hinzu; nach 5 Sek. war die Umsetzung beendet. Abdampfen des Solvens aus dem 40⁰-Bad/13 Torr hinterließ 98% eines blaß-gelben Öls, das nicht kristallisierte. Schon nach wenigen Stdn. bei Raumtemp. deutete die Grünfärbung eine beginnende Zers. zu 52 ($R = C_2H_5$) an. Auch eine Reinigung durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel) und Hochvak.-Destillation scheiterte an der geringen Stabilität.

IR (Film): $C\equiv N$ 2238, C-O 1052, 1076 und 1125/cm.

NMR-Spektrum Abb. 26.

b) 3,3,4,4-Tetracyan-butanal-äthylmethylacetal (46)

Die Reaktion von 280 mg (2.18 mMol) TCNE in 15 ml Methanol (blaß gelber EDA-Komplex) mit 236 mg (3.28 mMol) Äthyl-vinyläther war schon nach 3 Sek. beendet. Man isolierte nach analoger Aufarbeitung wie oben 99% eines fast farblosen Öles, das nicht kristallisierte. Ebenfalls nach wenigen Stdn. bei Raumtemp. Zers. unter Grünfärbung, vermutlich zu 52.

IR (Film): $C\equiv N$ 2230, C-O 1078 und 1124/cm.

NMR ($CDCl_3$): 4-H s τ 4.96, 1-H t 5.23 mit $J_{1,2} = 4.5$ Hz, 2-H₂ d 7.42, OCH_3 s 6.56, OCH_2CH_3 als ABX₃-System bei 6.3 und 8.73 (vgl. 45).

c) 3,3,4,4-Tetracyan-2-methyl-butanal-dimethylacetal (47)

Aus 453 mg (3.54 mMol) TCNE in 20 ml Methanol entstanden mit 295 mg (4.10 mMol) Methyl-propenyläther (cis:trans = 65:35) nach 5 Sek. 100% Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und wenig Methylenchlorid 661 mg (81%) farblose Kristallnadeln mit Schmp. 92-93⁰.

IR (KBr): $C\equiv N$ 2250 (sehr schwach), C-O 1061 und 1089/cm.

NMR ($CDCl_3$): 4-H s τ 4.81, 1-H d 5.63 mit $J_{1,2} = 3.2$ Hz, OCH_3 s 6.46 und s 6.54, 2-H dq 7.36, 2-CH₃ d 8.50 mit $J = 6.7$ Hz.

(100 I/II)	3.886 mg Substanz,	8.115 mg CO ₂ ,	1.840 mg H ₂ O				
	2.162 mg Substanz,	0,485 ccm N ₂ bei 23 ⁰ und 713 Torr					
	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ (232.2)	Ber.	C 56.89	H 5.21	N 24.13		
		Gef.	C 56.99	H 5.30	N 24.27		

d) 3.3.4.4-Tetracyan-2-methyl-butanal-äthylmethylacetal (48)

256 mg (2.0 mMol) TCNE löste man in 20 ml Äthanol und fügte 720 mg (10.0 mMol) Methyl-propenyl-äther (cis:trans = 65:35) hinzu; Reaktionszeit: 10 Sek. Nach Entfernen des Äthanol im Wasserstrahlvak. bei 40⁰ isolierte man 97% Rohprodukt mit einem Verhältnis der beiden Diastereomeren 48:54 = 68:32 (NMR-Analyse). Durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan/Chloroform konnte man reines 48 in 32% Ausb. gewinnen; farblose trikline Prismen mit Schmp. 97-98⁰.

IR (KBr): C≡N 2250 (schwach), C-O 1058, 1083 und 1103/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H s τ 4.79, 1-H d 5.56 mit J_{1,2} = 3.1 Hz, OCH₃ s 6.56, 2-CH₃ m 7.4, OCH₂CH₃ als ABX₃-System 5.92-6.61 und 8.72.

(95 I/II)	4.726 mg Substanz,	10.153 mg CO ₂ ,	2.410 mg H ₂ O				
	2.275 mg Substanz,	0,470 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 723 Torr					
	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ (246.3)	Ber.	C 58.52	H 5.73	N 22.75		
		Gef.	C 58.63	H 5.71	N 22.54		

e) 3.3.4.4-Tetracyan-2.2-dimethyl-butanal-diäthylacetal (49)

Die Lösung von 256 mg (2.0 mMol) TCNE in 20 ml Äthanol reagierte mit 280 mg (2.8 mMol) 1-Äthoxy-isobuten in 3 Min. bei Raumtemp. zu 99% Rohprodukt. Umkristallisieren aus Cyclohexan und wenig Methylenchlorid ergab 410 mg (75%) farblose Nadelchen mit Schmp. 79-80⁰. Das Produkt konnte auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht ganz rein erhalten werden.

IR (KBr): C≡N 2240, C-O 1031, 1067 und 1110/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H s τ 4.70, 1-H s 5.63, 2-CH₃ s 8.53, OCH₂CH₃ als ABX₃-System 5.81-6.62 und 8.69.

(102 I/II)	2.903 mg Substanz,	6.665 mg CO ₂ ,	1.620 mg H ₂ O				
	1.256 mg Substanz,	0,234 ccm N ₂ bei 24 ⁰ und 736 Torr					
	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (274.3)	Ber.	C 61.29	H 6.61	N 20.43		
		Gef.	C 62.66	H 6.24	N 20.73		

f) 2-Äthoxy-3-tetracyanäthyl-oxan (50)

Nach 4 Stdn. war die Reaktion von 256 mg (2.0 mMol) TCNE in 20 ml Äthanol mit 170 mg (2.0 mMol) 2.3-Dihydro-4H-pyran bei Raumtemp. beendet, wie das Verschwinden des roten EDA-Komplexes lehrte. Die Aufarbeitung erbrachte 98% gelbbraunes Öl als Rohprodukt; nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und wenig Methylenchlorid 27% farblose Nadelchen (sehr langsame Kristallisation) mit Schmp. 109-110°.

IR (KBr): C≡N 2245 (sehr schwach), C-O 1032, 1073 und 1130/cm.

NMR (CDCl₃): CH-CN s τ 4.55, 2-H d 5.41 mit J_{2,3} = 3.5 Hz, OCH₂CH₃ q 5.36 und t 8.48 mit J = 7.0 Hz.

(103 I/II)	2.970 mg Substanz,	6.565 mg CO ₂ ,	1.450 mg H ₂ O			
	1.710 mg Substanz,	0.341 ccm N ₂ bei 24° und 725 Torr				
	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ (258.3)	Ber.	C 60.45	H 5.46	N 21.70	
		Gef.	C 60.32	H 5.46	N 21.86	

2. Versuche zur sauren Hydrolyse der Acetale

Man löste 45 (46) in wenig Äthanol (Methanol) und gab eine schwefelsaure Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (SHRINER-FUSON) hinzu (Farbvertiefung nach dunkelrot): bei Raumtemp. keinerlei Fällung eines Hydrazons.

Erwärmte man 5 Min. auf dem Dampfbad, so isolierte man in 5 (6) % Ausbeute das in ungeklärter Spaltreaktion entstandene Glyoxal-2.4-dinitro-osazon: Schmp. 319-321° unter Zersetzung (Mischschmp. mit einem unabhängig davon hergestellten Präparat).

IR (KBr): NH 3400, =CH 3100, C=N 1615, C₆H₅-Wagging 733, 744 und 834/cm.

(78a I/II)	3.910 mg Substanz,	5.867 mg CO ₂ ,	0.910 mg H ₂ O			
	1.945 mg Substanz,	0.462 ccm N ₂ bei 25° und 729 Torr				
	C ₁₄ H ₁₀ N ₈ O ₈ (418.3)	Ber.	C 40.20	H 2.41	N 26.79	
		Gef.	C 40.95	H 2.60	N 26.10	

Versuche, die Abfangacetale mit Semicarbazid-acetat und Hydroxylamin-hydrochlorid in stabile Derivate des zugrundeliegenden Aldehyds überzuführen, schlugen ebenfalls fehl; Zers. unter Blausäure-Abspaltung und Dunkelfärbung.

3. Untersuchungen zur Stereochemie diastereomerer Abfangacetale

128 mg (1,0 mMol) TCNE wurde in 15 ml Äthanol (bzw. Methanol) gelöst und mit 1,0 mMol cis- oder trans-Methyl- (bzw. Äthyl-) propenyl-äther (99proz.) versetzt. Nach Entfärbung der EDA-Komplexe zog man das Lösungsmittel im Hochvak. bei 30° möglichst vollständig ab und nahm den trockenen Rückstand in 0,4 ml Benzonitril für die NMR-Analyse auf. Eine Unterscheidung der beiden Diastereomeren war auf Grund kleiner τ -Unterschiede der Methoxy-Singulets (3-7 Hz) möglich. Die Flächen der gedehnten Signale bestimmte man durch Ausschneiden und Wägen: Nachweisgrenze 4-5% (Tab. 24).

Zum Nachweis der Ringöffnung der Cyclobutane in Alkoholen löste man die Cycloaddukte 4, 10, 11, 13 und 31 bei Raumtemp. in wenig Äthanol, entfernte nach 1 Min den Alkohol möglichst quantitativ im Wasserstrahlvak. bei 40° und untersuchte den verbleibenden Rückstand NMR-spektroskopisch. Während bei 4 quantitative Alkoholyse zu 45 eingetreten war, lagen alle übrigen Cycloaddukte (Alkylsubstituent an C-2) unverändert vor. Hier beobachtete man eine Alkoholyse zu den entsprechenden Acetalen 48, 48' (mit $R^1 = C_2H_5$) und 49 erst nach vielstündigem Stehenlassen des Adduktes im Äthanol bei Raumtemperatur oder halbstündigem Rückflußkochen im selben Lösungsmittel.

Zusammenfassung

1. Tetracyanäthylen reagiert mit Enoläthern bei Raumtemperatur rasch in hoher Ausbeute über farbige EDA-Komplexe zu farblosen Cyclobutan-Derivaten. In einigen Fällen waren Cycloadditions-Gleichgewichte nachweisbar.
2. Bei den Cycloadditionen von TCNE an die reinen cis,trans-Isomeren der Propenylalkyläther, Äthyl-1-butenyl-äther und 1,2-Diäthoxy-äthen beobachtet man neben dem bevorzugten Addukt mit Retention auch eine Inversion bezüglich der Enoläther-Substituenten. Die Verletzung der Stereospezifität ist in cis- und trans-Reihe annähernd gleich groß, steigt mit der Polarität des Lösungsmittels und erreicht in Acetonitril bis zu 20%. Die Rotation einer zwitterionischen Zwischenstufe beginnt, mit dem Ringschluß zu konkurrieren.
3. In Acetonitril findet zwar eine cis,trans-Gleichgewichtseinstellung der 4-gliedrigen Cycloaddukte statt; die kleine Isomerisierungskonstante beweist aber, daß die viel raschere Cycloaddition ausschließlich kinetisch determiniert ist.
4. Die teilweise geometrische Isomerisierung des im Überschuß eingesetzten cis- und trans-Äthyl-1-butenyl-äthers lehrt, daß der erste Reaktionsschritt, die Bildung des Zwitterions, reversibel sein muß. Die zahlenmäßige Auswertung der Versuchsbilanzen ergibt für die Zwitterionen aus cis- und trans-Enoläther die Geschwindigkeitsverhältnisse in Acetonitril: Cyclisierung/Dissoziation ≈ 1 , Cyclisierung/Rotation ≈ 5 . Das allgemeine Reaktionsschema der TCNE-Cycloaddition, ein komplexes System mit 10 Geschwindigkeitskonstanten, wird an Hand der experimentellen Befunde, eines formalkinetischen Ansatzes und eines Computer-Programms diskutiert.
5. Die Lösungsmittel-Abhängigkeit der Brutto-Additionskonstante des TCNE an Anethol, 1-Äthoxy-isobuten, n-Butyl-vinyläther und 2,3-Dihydro-4H-pyran wird photometrisch (Abnahme der EDA-Komplex-Extinktion) gemessen; das Verhältnis der k_2 -Werte in Acetonitril und Cyclohexan (Tetrachlorkohlenstoff) beträgt 29 000, 10 800, 2 600 bzw. 17 000. In bis zu 10 Lösungsmitteln gemessene $\log k_2$ sind lineare Funktionen des empirischen Polaritätsparameters E_T .
6. Die Dipolmomente des Anethols und 1-Äthoxy-isobutens sowie deren TCNE-Cycloaddukte werden gemessen. Auch eine synchrone 2+2-Cycloaddition des TCNE an Enoläther wäre mit Ladungstrennung verbunden.

7. Auf der Grundlage eines auf KIRKWOOD, LAIDLER und EYRING zurückgehenden Modells errechnet man aus der Empfindlichkeit der Additionskonstante gegenüber $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ des Solvens Dipolmomente von 17, 18, 18 und 24 D für die Übergangszustände der TCNE-Cycloadditionen an n-Butyl-vinyläther, 1-Äthoxy-isobuten, 2,3-Dihydro-4H-pyran und Anethol. Konformationen der zwitterionischen Zwischenstufen mit geringstem Ladungsabstand lassen sogar etwas niedrigere elektrische Momente vorausschauen.

8. Der starke Einfluß der Solvenspolarität auf die Additionskonstante wirkt sich auch bei der Bestimmung der Reaktionsordnung aus; die k_2 -Werte hängen von der molaren Enoläther-Konzentration ab.

9. Die Aktivierungsparameter der Cycloadditionen (kleine Enthalpien, große negative Entropien) werden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die Wechselwirkungen sind zu komplex, um allein mit der Elektrostriktion der Solvensmoleküle an die Ladungszentren der zwitterionischen Zwischenstufe erklärt zu werden.

10. Elektronische Effekte der Enoläther-Substituenten auf die Additionskonstante wirken sich in der α -Stellung des Vinylrestes viel stärker aus als in der β -Position. Elektronenschiebende Substituenten erhöhen den k_2 -Wert. Sterische Effekte beeinflussen die Reaktivität des Vinyläthers nur in β -Position merklich, cis- und trans-Konfiguration von 1-Alkenyl-alkyläthern addieren TCNE praktisch gleich schnell.

11. Die Existenz der intermediären Zwitterionen läßt sich auch chemisch durch Abfangversuche mit Alkoholen nachweisen; man isoliert in der Kälte Drei-Komponenten-Addukte, in denen Acetale des 3.3.4.4-Tetracyan-butylaldehyds und seiner Derivate vorliegen. Die Cycloaddukte, soweit methyl-substituiert, erleiden in Alkoholen erst bei längerer Reaktionsdauer oder in der Wärme Ringöffnung zu den gleichen Acetalen. Der sterische Ablauf der Abfangreaktion der Zwitterionen mit Alkoholen wird untersucht.

12. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des TCNE mit Enoläthern in Alkoholen ist kleiner als von der hohen Polarität des Mediums erwartet. Protische Lösungsmittel entsprechen häufig nicht der $\log k_2/E_T$ -Korrelation.

Literaturverzeichnis

1. Definition und Klassifizierung: R. Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968); Angew.Chem.internat.Edit. 7, 321 (1968).
2. J.D. Roberts und C. Sharts, Organic Reactions, Vol. 12, S. 1-56, J. Wiley & Sons (1962).
3. L.K. Montgomery, K. Schueller und P.D. Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 86, 622 (1964); P.D. Bartlett und L.K. Montgomery, J.Amer.chem.Soc. 86, 628 (1964).
4. R. Huisgen, L. A. Feiler, Chem.Ber. 102, 3391, 3428 (1969); R. Huisgen, L.A. Feiler und P. Otto, Chem.Ber. 102, 3405, 3444 (1969); R. Huisgen, L.A. Feiler und G. Binsch, Chem.Ber. 102, 3460 (1969); P. Otto, Dissertation Universität München 1970.
5. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C. McKusick, J.Amer.chem.Soc. 84, 2210 (1962).
6. T.L. Cairns und B.C. McKusick, Angew.Chem. 73, 520 (1961); D.N. Dhar, Chem. Reviews 67, 611 (1967).
7. S. Nishida, I. Moritani und T. Teraji, Chem.Comm. 501 (1970); 36 (1971).
8. R.C. Cookson, J. Dance und J. Hudec, J.chem.Soc. (London) 5416 (1964); R.C. Cookson, B. Halton, I.D.R. Stevens und C.T. Watts, J.Chem.Soc. (London) C 928 (1967).
9. W. Liptay, G. Briegleb und K. Schindler, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik. Chem. 66, 331 (1962); O.W. Webster, W. Mahler und R.E. Benson, J.Amer.chem.Soc. 84, 3678 (1962).
10. H.J. Müller, Dissertation Universität München 1970.
11. E. Ciganek, W.J. Linn und O.W. Webster in "The Chemistry of the Cyano-Group", Edit. Z.Rappoport, V. 449-453, Interscience Publ. New York 1970; C.A. Stewart, J.org.Chemistry 28, 3320 (1963).
12. C.A. Stewart, J.Amer.chem.Soc. 84, 117 (1962).
13. A.T. Blomquist und Y.C. Meinwald, J.Amer.chem.Soc. 81, 667 (1959); J.K. Williams, J.Amer.chem.Soc. 81, 4013 (1959); J.J. Eisch und R.G. Husk, J.org.Chemistry 31, 589 (1966).
14. R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).
15. R.W. Hoffmann, Angew.Chem. 80, 823 (1968); Angew.Chem.internat. Edit. 7, 754 (1968); E. Keefer und M.Y. Okamura, J.Amer.chem.Soc. 90, 4187 (1968).
16. R.W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, Chem.Ber. 104, 873 (1971).
17. J. Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967); Angew.Chem.internat.Edit. 6, 16 (1967); J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem.Ber. 97, 3183 (1964).
18. R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 742, 604 (1963); Angew.Chem.internat.Edit. 2, 633, 564 (1963).
19. R. Gompper, B. Wetzel und W. Elser, Tetrahedron Letters (London) 5519 (1968).
20. H. Hartmann, H. Kelm und G. Rinck, Z.physik.Chem. (Neue Folge) 44, 5/6 (1965); H. Kelm, Dissertation Universität Frankfurt 1961, S. 43, 44.

21. R. Hoffmann und R.B. Woodward, *J.Amer.chem.Soc.* 87, 2046 (1965).
22. R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew.Chem.* 81, 797 (1969).
23. H. Mayr, geplante Dissertation Universität München.
24. L. Salem und C. Rowland, *Angew.Chem.* 84, 86 (1972); *Angew.Chem.internat.Edit.* 11, 92 (1972).
25. R. Gompper, W. Elser und H.J. Müller, *Angew.Chem.* 79, 473 (1967); *Angew.Chem.internat.Edit.* 6, 453 (1967).
26. Übersicht: F. Effenberger, *Angew.Chem.* 81, 374 (1969).
27. H. Meerwein in Houben-Weyl, *Methoden der org.Chemie*, Band VI/3, S. 97 ff.
28. F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, *Chem.Ber.* 104, 1987 (1971); G. Prossel, Dissertation Universität Stuttgart 1969, S. 127, 128.
29. J.L.E. Erickson, *J.org.Chemistry* 23, 670 (1958).
30. H. Böhme und H. Beutler, *Chem.Ber.* 89, 1468 (1956).
31. W.H. Watanabe und L.E. Conlon, *J.Amer.chem.Soc.* 79, 2828 (1957).
32. T. Okuyama, T. Fueno und J. Furukawa, *Tetrahedron (London)* 25, 5409 (1969).
33. J. Feeney, A. Ledwith und L.H. Sutcliffe, *J.chem.Soc. (London)* 2021 (1962); K. Hatada, M. Takeshita und H. Yuki, *Tetrahedron Letters* 4621 (1968); K. Hatada, H. Nagata und H. Yuki, *Bull.Chem.Soc. Japan* 43, 3195 (1970).
34. J.A. Pople und A.A. Bothner-By, *J.chem.Physics* 42, 1339 (1965).
35. A. Ledwith und H.J. Woods, *J.chem.Soc. (London) B*, 310 (1970).
36. A. Ledwith und H.J. Woods, *J.chem.Soc. (London) B*, 753 (1966), 973 (1967); D.M. Jones und N.F. Wood, *J.chem.Soc. (London)* 5400 (1964).
37. N.L. Owen und N. Sheppard, *Trans-Faraday Soc.* 60, 634 (1964); *Spectrochim. Acta* 22, 1101 (1966).
38. H. Weitkamp und F. Korte, *Tetrahedron Suppl.* 7, 75 (1966).
39. F. Effenberger und R. Gleiter, *Chem.Ber.* 97, 1576 (1964).
40. R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, *Chem.Ber.* 100, 1802 (1967).
41. L.A. Feiler, Dissertation Universität München 1967.
42. I. Fleming und D.H. Williams, *Tetrahedron (London)* 23, 2747 (1967).
43. M. Karplus, *J.chem.Physics* 30, 11 (1959); H. Conroy, *Advances in Organic Chemistry* 2, 308 (1960).
44. S. Proskow, H.E. Simmons und T.L. Cairns, *J.Amer.chem.Soc.* 88, 5254 (1966).
45. P.D. Bartlett, *Quart.Rev.* 24, 473 (1970).
46. H.H. Wassermann, A.J. Solodar und L.S. Keller, *Tetrahedron Letters* 5597 (1968).
47. I. Tabushi, R. Oda und K. Okazaki, *Tetrahedron Letters* 3743 (1968); M. Jones jr. und R.H. Levin, *ibid.* 5593 (1968).

48. P.D. Bartlett und G.E.H. Wallbillich, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 409 (1969);
P.D. Bartlett, C.J. Dempster, L.K. Montgomery, K.E. Schueller und G.H. Wallbillich, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 405 (1969).
49. R. Huisgen, J. Sauer und R. Grashey in "The Chemistry of Alkenes", Edit.S.Patai, S. 787, Interscience Publ. 1964.
50. Nach einer allg. Diskussion von M.J.S. Dewar, E.A. Halevi und R. Huisgen erarbeitet. Privatmitteil. Prof. Huisgen.
51. E. McLaughlin und R.W. Rozett, *Chem.Tech.* 120 (1971).
52. L.J. Andrews und R.M. Keefer, *J.Amer.chem.Soc.* 77, 6284 (1955).
53. H.A. Benesi und J.H. Hildebrand, *J.Amer.chem.Soc.* 71, 2703 (1949); R.M. Keefer und L.J. Andrews, *J.Amer.chem.Soc.* 72, 4677 (1950); P.R. Hammond, *J.chem.Soc. (London)* 479 (1964); P.J. Trotter und M.W. Hanna, *J.Amer.chem.Soc.* 88, 3724 (1966).
54. D.W. Wiley, Unveröffentlichte Mitteilung an Prof. Huisgen, 1962.
55. B.D. Kramer, Thesis, Harvard University 1968; zitiert bei P.D. Bartlett ⁴⁵.
56. R.E. Merrifield und W.D. Phillips, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 2778 (1958).
57. D.J. Cram und R.H. Bauer, *J.Amer.chem.Soc.* 81, 5971 (1959).
58. Ch. Reichardt: Lösungsmittelleffekte in der organ. Chemie, Verlag Chemie 1969.
59. K. Dimroth, Ch. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann.Chem.* 661, 1 (1963).
60. P.R. Hammond, *J.Amer.chem.Soc.* 77, 334 (1955).
61. R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in "The Chemistry of Alkenes", Edit.S.Patai, S. 739, Interscience Publ. 1964.
62. B. Giese und R. Huisgen, *Tetrahedron Letters (London)* 1889 (1967).
63. H.G. Grimm, H. Ruf und H. Wolff, *Z.physik.Chem.Abt. B* 13, 301 (1931).
64. J.C. Jungers, L. Sajus, I. de Aguirre und D. Decrooq, *Rev.Inst.Franc. Petrole Ann. Combustibles liquides* 21, 109, 137 (1966).
65. P. Debye, *Physik.Z.* 13, 97 (1912).
66. G. Hedestrand, *Z. physik.Chem. B* 2, 428 (1929); R.J.W. Le Fevre, *Dipole Moments*, London 1953.
67. A.J. Vogel, W.T. Cresswell, G.H. Jeffery und J. Leicester, *J.chem.Soc. (London)* 514 (1952).
68. J.G. Kirkwood, *J.chem.Physics* 2, 351 (1934); L. Onsager, *J.Amer.chem.Soc.* 58, 1486 (1936).
69. K.J. Laidler und H. Eyring, *Ann.New York Acad.Sci.* 39, 303 (1940); S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Process*, First Ed., S. 419, McGraw-Hill Book Comp., New York 1941.
70. D.A. Horsma und C.P. Nash, *J.physic.Chem.* 72, 2351 (1968); C.P. Nash, Privatmitteilung an Prof. Huisgen 1972.

71. W. Biltz, Z.physik.Chem. A 151, 13 (1930); W. Biltz, Liebigs Ann.Chem. 453, 259 (1927).
72. C.P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955, New York; Dissertation K. Bast, Universität München 1962, S. 8-16.
73. R.W. Layer, Chem.Reviews 63, 489 (1963); G.W.A. Fowler, J.chem.Ed. 34, 187 (1957).
74. G. Szeimies, Dissertation Universität München 1964, S. 31.
75. O. Exner, Coll. Czechoslov.Chem.Comm. 29, 1094 (1964); R.C. Petersen, J.org. Chemistry 29, 3133 (1964).
76. R.W. Taft jr., J.Amer.chem.Soc. 74, 2729, 3120 (1952); 75, 4231 (1953).
77. P.D. Bartlett, K. Hummel, S.P. Elliot und R.A. Minns, J.Amer.chem.Soc. 94, 2898 (1972).
78. J.A. Pople und D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill Book Company, 1970, S. 111.
79. R. Huisgen, Z.Chem. 8, 290 (1968).
80. R.W. Hoffmann und W. Schäfer, Angew.Chem. 82, 700 (1970).
81. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C. McKusick, J.Amer.chem.Soc. 84, 2216 (1962).
82. R. Schug, geplante Dissertation Universität München.
83. W. Bunge in Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, 4. Auflage, Bd. I/II, S. 765, Stuttgart 1959.
84. R.A. Carboni, Organic Syntheses, Vol. IV, S. 877 (1963).
85. W.L. Howard, E.C. Jacobsen und R.A. Newton, J.org.Chemistry 26, 3574 (1961).
86. M.G. Voronkov, C.A. 45, 5607 h (1951).
87. H.W. Post, J.org.Chemistry 5, 244 (1940).
88. H. Yuki, K. Hatada, K. Nagata und K. Kajiyama, Bull.chem.Soc. Japan 42, 3546 (1969).
89. H. Baganz und L. Domaschke, Chem.Ber. 91, 2407 (1958); H. Baganz, K. Praefcke und J. Rost, Chem.Ber. 96, 2657 (1963).
90. H. Meerwein in Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, Band VI/3, S. 104; T.L. Jacobs, R. Cramer und J.E. Hanson, J.Amer.chem.Soc. 64, 223 (1942).
91. C. Moureau, Bull.Soc.chim.France (3) 31, 527 (1956).
92. V.L. Tweedie und B.G. Barron, J.org.Chemistry 25, 2023 (1960).
93. D.B. Killian, G.F. Hennion und J.A. Nieuwland, J.Amer.chem.Soc. 57, 544 (1935).
94. M.T. Bogert und P.P. Herrera, J.Amer.chem.Soc. 45, 243 (1923).
95. K.C. Brannock, J.org.Chemistry 25, 258 (1960).
96. F. Hamer und R. Rathbone, J.chem.Soc. (London) 597 (1945).
97. Organikum 9. Auflage, S. 354.
98. L. Claisen, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 2932 (1896); 31, 1020 (1898); G.J. Pfeiffer und H. Adkins, J.Amer.chem.Soc. 53, 1043 (1931); H.E. Carswell und H. Adkins, J.Amer. chem.Soc. 50, 235 (1928); C.L. Stevens und J. Tazuma, J.Amer.chem.Soc. 76, 715 (1954).

99. K. Alder und H. Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 109 (1954); Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, Bd. 6/3, S. 97 (1965).
100. S.M. McElvain und D. Kundiger, Organic Syntheses, Vol. III, S. 506 (1964).
101. H. Baganz, K.H. Dossow und W. Hohmann, Chem.Ber. 86, 151 (1953).
102. L. Claisen, Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 1019 (1898).
103. C.D. Hurd und M.A. Pollack, J.Amer.chem.Soc. 60, 1905 (1938).
104. R. Paul, M. Fluchaire und G. Gollardeau, Bull.Soc.chim.France 668 (1950).
105. A. Johanissian, C. 101, II, 552 (1930).
106. R.K. Summerbell, J.Amer.chem.Soc. 57, 2364 (1935); R.J. Meltzer, J.org.Chemistry 24, 1764 (1959); R.K. Summerbell und R.R. Umhoefer, J.Amer.chem.Soc. 61, 3016 (1939).
107. C.W. Haigh, Ann.Rep. NMR Spectroscopy, 4, 311 (1971).
108. R. Huisgen in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. III/1, "Ausführung kinetischer Versuche".
109. S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Process, McGraw-Hill Book Company, New York 1941; K.J. Laidler, Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1960.

Lebenslauf

Am 15. April 1942 wurde ich als Sohn des Regierungsbaurates Hans Steiner und seiner Ehefrau Erna, geb. Mark, in München geboren.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in München trat ich 1954 in das Maximilians-Gymnasium München ein, wo ich 1963 das Reifezeugnis erwarb.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München. Dort legte ich im Mai 1966 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1968 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab. Seit Januar 1969 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von September 1969 bis Januar 1970 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt; seit Februar 1970 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

